

# Photodissoziationsdynamik (an)organischer Nitrosyle

- Weiterentwicklung einer Velocity-Map Ion-Imaging Apparatur und Messungen an  
NO<sub>2</sub>, N-Nitrosopyrrolidin und t-Butylnitrit -

**Dissertation**  
**zur Erlangung des**  
**Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)**  
**der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV**  
**-Chemie und Pharmazie -**  
**der Universität Regensburg**



vorgelegt von  
**Andreas Maximilian Wenge**  
aus Passau

Regensburg 2010

Diese Arbeit wurde angeleitet von: Prof. Dr. B. Dick

Promotionsgesuch eingereicht am: 05.10.2010

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. A. Pfitzner (Vorsitzender)

Prof. Dr. B. Dick

Prof. Dr. A. Slenczka

Prof. Dr. M. Scheer

*Für  
Ulrike & meine Eltern*

# Danksagungen

- Herrn Prof. Dr. Bernhard Dick danke ich für die sehr interessante Themenstellung und die engagierte Förderung während dieser Arbeit.
- Herrn Dr. Uwe Kensy danke ich für die große und ausdauernde Unterstützung und Hilfe bei technischen und anderen Fragen.
- Herrn Prof. Dr. Alkwin Slenczka danke für die Hilfe und Unterstützung bei wissenschaftlichen und sonstigen Fragen.
- Herrn Prof. Dr. Manfred Scheer danke ich für die Übernahme der Aufgabe des Drittprüfers und bei Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner für die Übernahme des Vorsitzes.
- Meinem Mitstreiter auf dem Gebiet des VMI und 3D-REMPI Herrn Dr. Andreas Schmaunz danke ich für die gute Zusammenarbeit und für die Einführung ins VMI.
- Gleicher Dank gilt auch meiner Kollegin Ricarda Richers für die gute Atmosphäre im Büro.
- Stellvertretend für alle Mitarbeiter der Feinmechanischen-Werkstatt bedanke ich mich bei Herrn Herbert Tischhöfer für die überragende Unterstützung beim Bau der neuen VMI-Apparatur. Ohne sie wäre eine solche Verbesserung nicht möglich gewesen.
- In gleicher Weise gilt mein Dank für die große Unterstützung auch der Elektronik-Werkstatt unter Leitung von Herrn Peter Fuchs.



- M.Sc. Manuel Schneider und B.Sc. Nicole Berner danke ich für ihre engagierte Mitwirkung.
- Bei allen anderen Mitarbeitern des Lehrstuhls, vor allen Frau Madlene von Sanden-Flohe und Frau Martina Müller, möchte ich mich für ihre Hilfsbereitschaft sowie das angenehme Arbeitsklima bedanken.
- Nicht zuletzt bedanke ich mich vor allem bei meiner Frau Ulrike und meinen Eltern für ihre stets große emotionale Unterstützung.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Photodissoziationsdynamik</b>	<b>3</b>
2.1	Erhaltungsgrößen . . . . .	3
2.2	Vektorkorrelationen . . . . .	5
2.2.1	$\vec{E}$ - $\vec{\mu}$ - $\vec{v}$ -Korrelation . . . . .	5
2.2.2	Weitere wichtige Vektorkorrelationen . . . . .	10
2.3	Dissoziationsmechanismen . . . . .	11
<b>3</b>	<b>Imaging photochemischer Zerfallsprozesse</b>	<b>16</b>
3.1	Historische Entwicklung & Evolution . . . . .	16
3.2	Überschall-Düsenstrahl Techniken . . . . .	18
3.2.1	Erzeugung von Molekularstrahlen . . . . .	19
3.2.2	Kühlung von Molekülen . . . . .	22
3.3	Ion-Imaging . . . . .	23
3.3.1	Velocity-Map Ion-Imaging . . . . .	24
3.3.1.1	Bildung der 3D-Fragmentverteilung . . . . .	26
3.3.1.2	Nachweis . . . . .	27
3.3.1.3	Projektion & Detektion . . . . .	29
3.3.2	(3D-)REMPI-Spektroskopie . . . . .	30
3.3.2.1	REMPI . . . . .	30
3.3.2.2	3D-REMPI . . . . .	32

<b>4</b>	<b>Apparativer Aufbau</b>	<b>35</b>
4.1	Vakuum-System & Probenzufuhr . . . . .	36
4.2	Ionen-Optik . . . . .	39
4.2.1	Grundlagen . . . . .	39
4.2.1.1	Elektrostatische Einzellinsen . . . . .	40
4.2.1.2	Linienfehler . . . . .	41
4.2.2	Design, Simulation & Eigenschaften des VMI Elektrodensatzes .	42
4.2.2.1	Design der Ionen-Optik . . . . .	42
4.2.2.2	Simulation . . . . .	43
4.2.2.3	Eigenschaften & Grenzen der Ionen-Optik . . . . .	46
4.2.3	Justierbarkeit des Elektrodensatzes . . . . .	51
4.3	Detektorsystem . . . . .	52
4.4	Optischer Aufbau . . . . .	54
<b>5</b>	<b>Apparatursteuerung, Messablauf &amp; Datenerfassung</b>	<b>57</b>
5.1	Apparatursteuerung . . . . .	57
5.2	Messablauf & Datenerfassung . . . . .	58
5.2.1	Ablaufsteuerung . . . . .	60
5.2.2	Datenerfassung . . . . .	60
5.2.2.1	Detektion mit Photomultiplier . . . . .	61
5.2.2.2	Detektion mit CCD-Kamera . . . . .	63
<b>6</b>	<b>Datenanalyse</b>	<b>66</b>
6.1	Ion-Images . . . . .	66
6.1.1	Bildkorrekturen . . . . .	66
6.1.1.1	Mittelpunkts-Bestimmung . . . . .	67
6.1.1.2	Offset . . . . .	69
6.1.2	Rekonstruktionsverfahren . . . . .	69
6.1.2.1	Methoden & Entwicklung . . . . .	70
6.1.2.2	Abel-Inversion & Transformation . . . . .	72
6.1.2.3	Matrix-Methode . . . . .	74

6.1.2.4	Fit-Methode . . . . .	76
6.1.3	Verteilungsfunktionen . . . . .	78
6.2	3D-REMPI-Spektren . . . . .	80
<b>7</b>	<b>NO als Sonde zur Untersuchung photodissoziativer Reaktionen</b>	<b>83</b>
7.1	Energieniveauschema & Rotationsübergänge . . . . .	83
7.2	Besetzungsverteilung & experimentelle Randbedingungen . . . . .	87
7.3	Innere Energie . . . . .	88
<b>8</b>	<b>Charakterisierung &amp; Kalibrierung der VMI-Apparatur</b>	<b>91</b>
8.1	Molekularstrahl-Zeit-Profile . . . . .	91
8.2	Elektrodensatz . . . . .	95
8.3	MCP/TOF-Kalibrierung . . . . .	97
8.4	Geschwindigkeits-Kalibrierung . . . . .	99
8.4.1	Kalibrierung . . . . .	99
8.4.2	Anwendungsbereich und Grenzen . . . . .	102
8.4.3	Vergleich zwischen konventionellen & Event gecounteten Images	103
<b>9</b>	<b>Photodissoziationsdynamik von NO<sub>2</sub> im (2)<sup>2</sup>B<sub>2</sub>-Zustand</b>	<b>105</b>
9.1	Photochemie von NO <sub>2</sub> . . . . .	106
9.2	Experimentelle Randbedingungen . . . . .	115
9.3	Photodissoziationsdynamik von NO <sub>2</sub> im (2) <sup>2</sup> B <sub>2</sub> -Zustand . . . . .	116
9.3.1	Experimentelle Ergebnisse . . . . .	116
9.3.1.1	Der <sup>1</sup> D <sub>2</sub> -Kanal I . . . . .	118
9.3.1.2	Der <sup>3</sup> P <sub>j</sub> -Kanal II . . . . .	124
9.3.2	Diskussion und Zusammenfassung . . . . .	130
9.3.2.1	Photodissoziationsdynamik im <sup>1</sup> D <sub>2</sub> -Kanal . . . . .	133
9.3.2.2	Photodissoziationsdynamik im <sup>3</sup> P <sub>j</sub> -Kanal . . . . .	137
9.3.2.3	Zusammenfassung . . . . .	141

<b>10 Photodissoziationsdynamik von N-Nitrosopyrrolidin</b>	<b>143</b>
10.1 Photochemie von N-Nitrosopyrrolidin . . . . .	144
10.1.1 $S_1$ -Zustand . . . . .	147
10.1.2 $S_2$ -Zustand . . . . .	148
10.1.3 Quantenchemische Rechnungen . . . . .	149
10.2 Experimentelle Randbedingungen . . . . .	152
10.3 Photodissoziationsdynamik von N-Nitrosopyrrolidin . . . . .	153
10.3.1 Dissoziationsenergie . . . . .	153
10.3.2 Experimentelle Ergebnisse . . . . .	154
10.3.2.1 Photolyse im $S_1$ . . . . .	154
10.3.2.2 Photolyse im $S_2$ . . . . .	161
10.3.3 Diskussion und Zusammenfassung . . . . .	164
10.3.3.1 Schwingungszuordnung im $S_1$ von NNPy . . . . .	165
10.3.3.2 Photodissoziationsdynamik . . . . .	166
10.3.3.3 Zusammenfassung . . . . .	171
<b>11 Photodissoziationsdynamik von t-Butylnitrit</b>	<b>173</b>
11.1 Photochemie von t-Butylnitrit . . . . .	174
11.1.1 $S_1$ -Zustand . . . . .	176
11.1.2 $S_2$ -Zustand . . . . .	178
11.2 Experimentelle Randbedingungen . . . . .	179
11.3 Photodissoziationsdynamik von t-Butylnitrit . . . . .	180
11.3.1 Cluster- vs. Monomerendissoziation . . . . .	181
11.3.1.1 Experimentelle Befunde . . . . .	181
11.3.1.2 Diskussion . . . . .	185
11.3.2 Dissoziationsenergie von t-Butoxy . . . . .	187
11.3.3 Experimentelle Ergebnisse . . . . .	188
11.3.3.1 Photolyse im $S_1$ . . . . .	188
11.3.3.2 Photolyse im $S_2$ . . . . .	202
11.3.4 Diskussion und Zusammenfassung . . . . .	208
11.3.4.1 Photodissoziationsdynamik im $S_1$ -Zustand . . . . .	208

11.3.4.2	Photodissoziationsdynamik im $S_2$ -Zustand . . . . .	211
11.3.4.3	Kanal II . . . . .	213
11.3.4.4	Zusammenfassung . . . . .	215
<b>12</b>	<b>Zusammenfassung &amp; Ausblick</b>	<b>217</b>
<b>Anhang</b>		<b>222</b>
A.1	Konstruktionspläne . . . . .	222
A.1.1	Ion Imaging . . . . .	222
A.1.1.1	Elektrodensatz: Design . . . . .	222
A.1.1.2	Elektrodensatz: Halterung . . . . .	225
A.1.1.3	Elektrodensatz: Justierung . . . . .	227
A.1.1.4	Elektrodensatz: Kontaktierung . . . . .	229
A.1.2	Gekühltes Probengefäß . . . . .	232
A.2	Abbildungen . . . . .	235
A.2.1	t-Butylnitrit . . . . .	235
A.3	Tabellen . . . . .	237
A.3.1	Simulationen . . . . .	237
A.3.2	Kalibrierung & Charakterisierung . . . . .	242
A.3.3	$\text{NO}_2$ . . . . .	246
A.3.4	N-Nitrosopyrrolidin . . . . .	247
A.3.4.1	Quantenchemische Rechnungen . . . . .	247
A.3.4.2	Photolyse im $S_1$ . . . . .	249
A.3.4.3	Photolyse im $S_2$ . . . . .	251
A.3.5	t-Butylnitrit . . . . .	252
A.3.5.1	Clusterbildung . . . . .	252
A.3.5.2	Photolyse im $S_1$ . . . . .	253
A.3.5.3	Photolyse im $S_2$ . . . . .	254
<b>Literaturverzeichnis</b>		<b>256</b>





# 1 Einleitung

Die Dynamik photochemischer Zerfallsprozesse ist seit vielen Jahren ein reges Forschungsgebiet [1–3]. Viele Ansätze wurden zu deren Untersuchung verfolgt. Techniken wie Laserinduzierte-Fluoreszenz- (LIF) und konventionelle Resonanzverstärkte-Mehrphotonen-Ionisations-Spektroskopie (REMPI) aber auch Flugzeit-Massenspektrometrie erfassen immer nur Teilbereiche der Photolyse. Durch die Einführung von Velocity-Map Ion-Imaging (VMI) [4, 5] war es erstmals möglich, die vollständige dreidimensionale Geschwindigkeitsverteilung der Photolysefragmente zustandsselektiv zu erfassen. Eine neue Technik ist die 3D-REMPI-Spektroskopie [6, 7], die die Vorteile von VMI und REMPI-Spektroskopie kombiniert.

Eine bereits vorhandene VMI-Prototyp Apparatur [8] erwies sich bezüglich Stabilität und Auflösung als nicht optimal. Daher wurde der bestehende Aufbau vollständig überarbeitet und neu aufgebaut. Das in dieser Arbeit präsentierte neue Design ist hinsichtlich der Vakuumkammern, der Ionen abbildenden Optik und der optischen Strahlengänge wesentlich verbessert. Dadurch können eine höhere Auflösung und kürzere Mess- bzw. Justagezeiten realisiert werden. Die Charakterisierung des Aufbaus demonstriert die vollständige Vermeidung zuvor bestehender störender Artefakte.

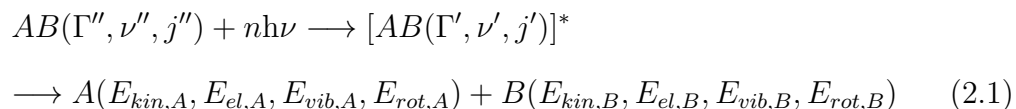
Nitrosyle finden sich in fast allen Bereichen des Lebens. Sie spielen zum Beispiel eine wichtige Rolle in der Atmosphärenchemie [9, 10] aber auch bei der Bildung von Karzinomen [11]. Von ihnen kann aber auch eine lebensrettende Wirkung ausgehen. So können die gefäßerweiternden Eigenschaften von NO den Auswirkungen einer Angina Pectoris entgegenwirken. So vielschichtig ihre Einflüsse auf ihre Umgebung sind, so komplex sind auch ihre Zerfallsprozesse. Das beste Beispiel ist  $\text{NO}_2$ , dessen Photodissoziationsdynamik trotz seiner einfachen Struktur nach 30 Jahren Forschung nicht entschlüsselt werden konnte. In dieser Arbeit wird ein detailliertes Bild der Photolyse

von Stickstoffdioxid in der zweiten Absorptionsbande präsentiert. Anknüpfend an eine Vorgängerarbeit [6] können bestehende Datensätze erweitert und vorhandene Lücken geschlossen werden. Nitrosamine spielen auf Grund ihrer Biorelevanz eine gewichtige Rolle. Hier werden erstmals Velocity-Map Ion-Imaging Experimente an dieser Substanzklasse präsentiert. Neue, bis dahin noch nicht beobachtete Zerfallskanäle werden erfasst, eingehend analysiert und in einen Kontext zu früheren Studien gestellt. Den Abschluss der experimentellen Arbeiten bildet eine kombinierte Studie aus Velocity-Map Ion-Imaging und 3D-REMPI-Spektroskopie zur Photolyse von t-Butylnitrit in den ersten beiden angeregten Singulett-Zuständen. Die gewonnenen Ergebnisse erlauben eine detaillierte Aufklärung der Photodissoziationsdynamik dieser Verbindung.

Diese Arbeit ist wie folgt gegliedert: Kapitel 2 befasst sich mit den Grundlagen photochemischer Zerfallsprozesse. Deren Dynamik wird mit den in Kapitel 3 beschriebenen Methoden des Velocity-Map Ion-Imaging und der 3D-REMPI-Spektroskopie untersucht. In Kapitel 4 erfolgt eine detaillierte Beschreibung der neu entwickelten Apparatur mit einem besonderen Schwerpunkt auf die neue Ionen abbildende Optik. Die nachfolgenden Kapitel 5 und 6 erläutern im Detail die technischen Aspekte der Datengewinnung und deren Analyse. Die Vorteile der Vermessung von NO Photolysefragmenten und deren Grundlagen bilden in Kapitel 7 den Abschluss der Theorie. In einem ersten praktischen Teil (s. Kap. 8) erfolgt die ausführliche Charakterisierung und Kalibrierung des neuen Messaufbaus. Gefolgt wird die von den Studien an den drei Systemen NO<sub>2</sub> (s. Kap. 9), N-Nitrosopyrrolidin (s. Kap. 10) und t-Butylnitrit (s. Kap. 11). Abgerundet wird dieses Arbeit durch die Zusammenfassung in Kapitel 12.

## 2 Photodissoziationsdynamik

Durch Absorption elektromagnetischer Strahlung geeigneter Wellenlänge wird ein Molekül  $AB$  in einen angeregten Zustand  $[AB]^*$  überführt. Dabei kann die Anregung, abhängig von der Energie der verwendeten Strahlung, elektronisch ( $\Gamma$ ), vibratorisch ( $\nu$ ) und rotatorisch ( $j$ ) erfolgen. Wird soviel Energie in das System eingebracht, dass die Bindungsenergie der schwächsten Bindung überschritten wird, kann es zur Photolyse der Verbindung kommen wobei sowohl atomare als auch molekulare Teilchen gebildet werden können. Der Überschuss an Energie (Exzessenergie,  $E_{ex}$ ) wird dabei auf die Translations- ( $E_{kin}$ ), elektronische- ( $E_{el}$ ), Schwingungs- ( $E_{vib}$ ) und Rotationsenergie ( $E_{rot}$ ) der Fragmente A und B verteilt.



Die Verteilung der Exzessenergie auf die Freiheitsgrade der Fragmente ist dabei durch die Dynamik der Photoreaktion bestimmt, welche wiederum von den beteiligten Potentialflächen (der Topologie, Kopplung, etc.) abhängt [1–3]. Die folgenden Abschnitte beinhalten eine Zusammenfassung der wichtigsten Erhaltungsgrößen, Vektorkorrelationen sowie der möglichen Mechanismen für Photodissoziationen.

### 2.1 Erhaltungsgrößen

Wie bei jeder chemischen Reaktion gilt auch bei Photodissoziationsprozessen, Energie- und Impulserhaltung. Die Energieerhaltung kann für ein beliebiges Molekül  $AB$  wie

folgt geschrieben werden:

$$\underbrace{\overbrace{E_{kin,AB} + E_{int,AB}}^{E_{AB}} + n\hbar\nu - D_0}_{E_{ex}} = E_{kin,A} + E_{int,A} + E_{kin,B} + E_{int,B} \quad (2.2)$$

Das bedeutet, dass ein Molekül  $AB$  mit der inneren Energie  $E_{AB} = E_{kin,AB} + E_{int,AB}$  nach der Anregung in die Fragmente  $A$  und  $B$  zerfällt. Bei diesem Prozess wird ein bestimmter Betrag an Energie, die Dissoziationsenergie  $D_0$ , verbraucht und die Exzessenergie  $E_{ex}$  wird auf die translatorischen und inneren Freiheitsgrade der entstehenden Photolysefragmente umverteilt. Die innere Energie  $E_{int}$  der Fragmente setzt sich aus elektronischen, vibratorischen und rotatorischen Beiträgen zusammen:

$$E_{int} = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} \quad (2.3)$$

Bei Messungen im Überschall-Düsenstrahl kann, wegen der starken Kühlung der Moleküle (s. Kap. 3.2), die innere Energie des Moleküls  $AB$  meist vernachlässigt werden. Des Weiteren kann auf Grund der gerichteten Ausbreitung entlang der  $x$ -Achse des Bezugssystem (vgl. Abb. 3.4) die kinetische Energie  $E_{kin,AB}$  entlang der Expansionsrichtung des Molekularstrahls als konstant und in der Ebene senkrecht dazu gleich Null angenommen werden. Da die Detektionsebene der Fragmente senkrecht zum Molekularstrahl liegt, braucht  $E_{kin,AB}$  prinzipiell nicht berücksichtigt zu werden. Gleichung 2.2 vereinfacht sich dementsprechend zu

$$\underbrace{n\hbar\nu - D_0}_{E_{ex}} = \underbrace{E_{kin,A} + E_{kin,B}}_{E_{int}} + \underbrace{E_{kin,A} + E_{kin,B}}_{E_{kin}} \quad (2.4)$$

Bei Velocity-Map Ion-Imaging Experimenten wird die Geschwindigkeit  $v_A$  eines Photolysefragments (hier:  $A$ ) direkt ermittelt. Daraus lässt sich mit

$$E_{kin,A} = \frac{m_A v_A^2}{2} \quad (2.5)$$

die kinetische Energie berechnen. Über den Impulserhaltungssatz ist damit auch die kinetische Energie des Co-Fragments  $B$  festgelegt und es lässt sich ein Ausdruck für die totale kinetische Energie ( $E_{kin}$ ) angeben.

$$m_A v_A = m_B v_B \quad (2.6)$$

$$E_{kin} = E_{kin,A} + E_{kin,B} = \left(1 + \frac{m_A}{m_B}\right) \cdot E_{kin,A} \quad (2.7)$$

Bei bekannter Dissoziationsenergie  $D_0$  kann mit Hilfe von Gleichung 2.4 die innere Energie des Gegenfragments  $B$  berechnet werden.

## 2.2 Vektorkorrelationen

Seit den Anfängen der Untersuchung dynamischer Prozesse in Molekülen werden Winkelinformationen als essentiell für deren Verständnis angesehen [12, 13].

Die Übergangswahrscheinlichkeit von einem Zustand  $|a\rangle$  nach  $|b\rangle$  ist proportional zum Betragsquadrat des Produktes zwischen dem Übergangsdipolmoment  $\vec{\mu}_{ab}$  und dem Feldvektor der Anregungslichtquelle  $\vec{E}$ .

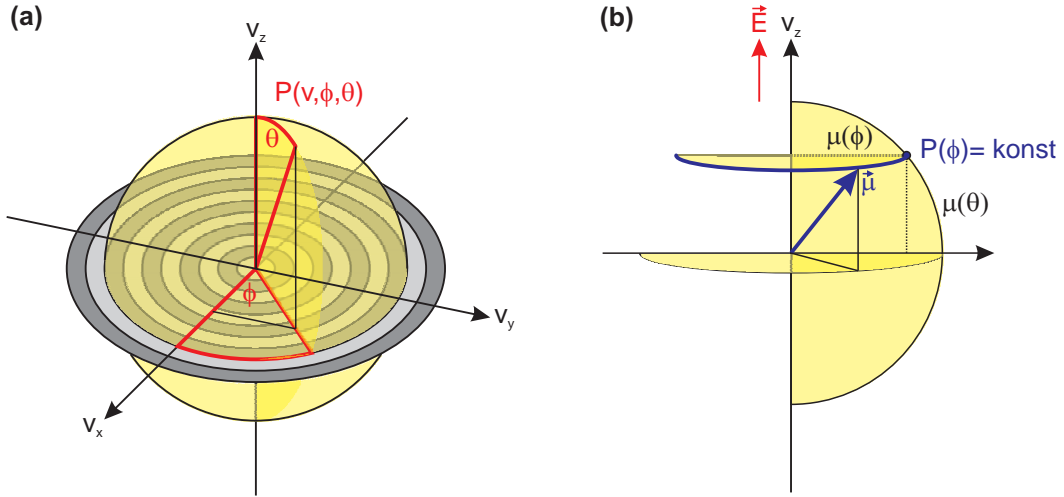
$$P_{ab} \propto \left| \vec{\mu}_{ab} \cdot \vec{E} \right|^2 \quad (2.8)$$

Auf Grund der Verwendung linear polarisierter Lichtquellen ergeben sich wechselseitige Beziehungen zwischen den vorhandenen vektoriellen Größen des Experiments. Das Entstehen und die Auswirkungen der wichtigsten dieser Korrelationen werden im Folgenden näher erläutert.

### 2.2.1 $\vec{E}$ - $\vec{\mu}$ - $\vec{v}$ -Korrelation

Die in diesem Abschnitt behandelte Vektorkorrelation stellt die Verbindung zwischen dem Feldvektor  $\vec{E}$  des Photolyselasers, dem Übergangsdipolmoment  $\vec{\mu}$  des untersuchten Moleküls  $AB$  und dem Geschwindigkeitsvektor  $\vec{v}$  des abgespaltenen Photofragments  $A$  im Schwerpunktsystem von  $AB$  her. Bei gezielter Manipulation von  $\vec{E}$  und Kenntnis einer der molekülspezifischen Vektoren kann das Gesamtsystem im Laborkoordinatensystem bevorzugt ausgerichtet werden. Herschbach und Zare waren die ersten, die diese als  $\vec{E}$ - $\vec{\mu}$ - $\vec{v}$ -Korrelation bezeichnete Wechselbeziehung detailliert beschrieben [14].

Alle Photofragmente, die mit gleicher Masse und identischem Geschwindigkeitsbetrag aus einem (infinitesimal) kleinen Fokusvolumen des Photolyselasers hervorgehen, befinden sich, ausgehend vom Schwerpunkt von  $AB$ , zu jedem Zeitpunkt  $t$  auf einem Kugelmantel mit Radius  $v(t)$ . Aus diesem Grund bietet sich die in Abbildung 2.1(a) gezeigte Darstellung in Kugelkoordinaten an. Bei Verwendung linear polari-



**Abb. 2.1:** (a) Kugelkoordinaten  $(r, \theta, \phi)$  zur Beschreibung der Fragmentverteilung. (b) Die Anisotropie ist wegen  $\vec{E} \parallel v_z$  unabhängig von  $\phi$  und führt zu einer vereinfachten Darstellung der Fragmentverteilung.

sierter elektromagnetischer Strahlung (deren Ausrichtung im Laborkoordinatensystem festgelegt ist) werden, nach Gleichung 2.8, hauptsächlich diejenigen Moleküle angeregt, deren Übergangsdipolmoment  $\vec{\mu}$  parallel oder antiparallel zum Feldvektor  $\vec{E}$  ausgerichtet ist oder wenigstens eine von Null verschiedene Projektion auf dessen Achse besitzen. Die Anregungswahrscheinlichkeit skaliert gemäß Gleichung 2.8 mit dem Quadrat des Cosinus des Neigungswinkels von  $\vec{\mu}$  gegen  $\vec{v}$ . Das bedeutet, dass  $\vec{E}$  den Übergangsdipolmoment  $\vec{\mu}$  im Laborkoordinatensystem selektiert und das Gesamtsystem Zylindersymmetrie bezüglich des Feldvektors ( $v_z$ -Achse, vgl. Abb. 2.1(b)) aufweist. Entlang des Azimuthwinkels  $\phi$  ist die Winkelverteilung  $I(\phi)$  der Photolysefragmente, wegen  $P_{ab}(\phi) = \text{konst}$ , isotrop (s. Abb. 2.1(b)). Bezüglich des Polarwinkels  $\theta$  kann die Verteilung durch

$$I(\theta) = \frac{1}{4\pi} \left[ 1 + \sum_n a_{2n} P_{2n}(\cos \theta) \right] \quad (2.9)$$

beschrieben werden.  $P_{2n}$  beschreibt das *Legendre-Polynom* gerader Ordnung und  $a_{2n}$  die entsprechenden Anisotropieparameter. Für den Fall einer Einphotonen-Dissoziation wird nur der Term mit  $n = 1$  betrachtet und aus  $a_2$  resultiert der bekannte Anisotropieparameter  $\beta$ . Gleichung 2.9 vereinfacht sich damit auf

$$I(\theta) = \frac{1}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos \theta)] \quad (2.10)$$

$$P_2(\cos(\theta)) = \frac{1}{2}(3 \cos^2(\theta) - 1) \quad (2.11)$$

Ist die beobachtete Dissoziation instantan, das heißt, ist die Lebensdauer  $\tau_D$  des angeregten Zustandes sehr viel kürzer als die Rotationszeit  $\tau_R$  vor dem Bindungsbruch, ist der Anisotropieparameter  $\beta$  nur vom Winkel  $\chi$  zwischen Geschwindigkeitsvektor  $\vec{v}$  und Übergangsdipol  $\vec{\mu}$  abhängig und kann durch

$$\beta = \beta_0 = 2P_2(\cos \chi) \quad (2.12)$$

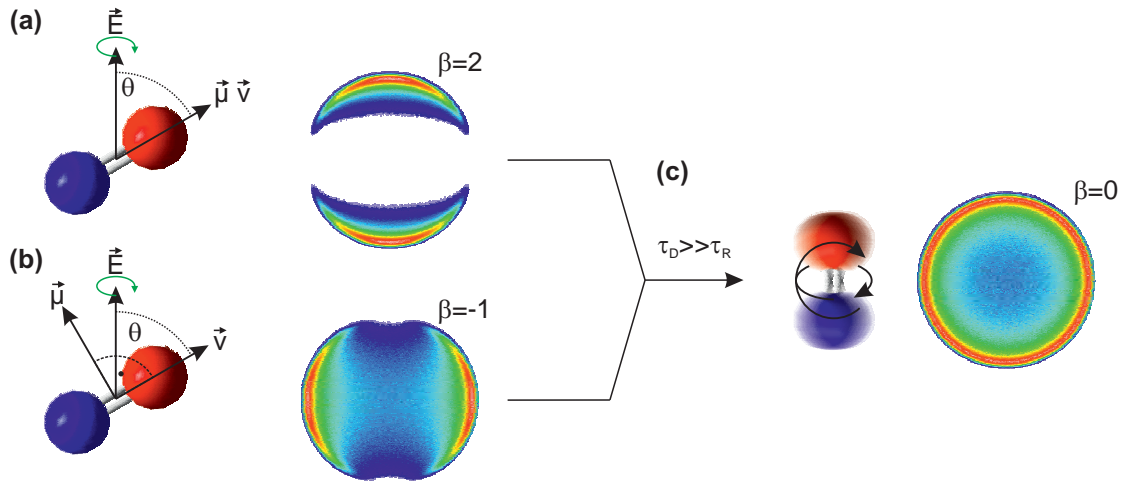
beschrieben werden. Der Anisotropieparameter  $\beta$  kann Werte zwischen 2, für einen parallelen Übergang mit  $\chi = 0^\circ$  (d. h.,  $\vec{\mu}$  ist parallel zu  $\vec{v}$ ) und -1, für einen senkrechten Übergang mit  $\chi = 90^\circ$  (d. h.,  $\vec{\mu}$  steht senkrecht auf  $\vec{v}$ ), annehmen. Eingesetzt in Gleichung 2.10 zeigt sich, dass im „parallelen“ Fall eine Fragmentverteilung proportional zu  $\cos^2$  zu erwarten ist, während bei einem „senkrechten“ Übergang eine  $\sin^2$ -Verteilung beobachtet wird (s. Gl. 2.13 & 2.14).

$$I(\theta)_{\parallel} \propto 3 \cos^2(\theta) \quad (2.13)$$

$$I(\theta)_{\perp} \propto \frac{3}{2} \sin^2(\theta) \quad (2.14)$$

Abbildung 2.2 veranschaulicht diesen Zusammenhang graphisch. Für den Fall einer instantanen Dissoziation nach einem parallelen Übergang liegt die Hauptintensität entlang der  $v_z$ -Achse des Systems (a), während sie für  $\chi = 90^\circ$  senkrecht dazu ist (b). Im Allgemeinen liegt der Wert für  $\beta$  zwischen den beiden Extremen und die Winkelverteilung  $I(\theta)$  kann als Linearkombination des senkrechten und parallelen Beitrags angesetzt werden. Ist die Lebensdauer im Vergleich zur Rotation jedoch lang genug, so nimmt  $\beta$  im Vergleich zum Grenzwert der instantanen Dissoziation ab. Dabei gilt, je schneller das angeregte Molekül rotiert beziehungsweise je länger die Lebensdauer ist, desto isotroper ist die beobachtete Verteilung. Für den Fall  $\tau_D \gg \tau_R$  nimmt  $\beta$  den Wert Null an und es liegt eine isotrope Verteilung der Fragmente vor (c).

Zur Beschreibung der zeitlichen Abhängigkeit der Anisotropie wird häufig der Ansatz



**Abb. 2.2:** Ion-Images für (a) parallele ( $\chi = 0^\circ$ ) und (b) senkrechte ( $\chi = 90^\circ$ ) Ausrichtung von  $\vec{\mu}$  und  $\vec{v}$ . Für den Fall, dass die Lebensdauer des angeregten Zustands sehr viel größer als die Rotationszeit des Ausgangsmoleküls ist, bildet sich eine vollständig isotrope Fragmentverteilung aus (c).

eines monoexponentiellen Zerfalls eines zweiatomigen Moleküls gewählt [15–17]. Die Verteilung der Zerfallszeit  $\tau$  des angeregten Moleküls kann unter Berücksichtigung der mittleren Lebensdauer  $\tau_D$  wie folgt formuliert werden:

$$P(\tau) = \frac{1}{\tau_D} \cdot e^{-\frac{\tau}{\tau_D}} \quad (2.15)$$

Während seiner Lebensdauer rotiert ein angeregtes Molekül mit der Kreisfrequenz  $\omega$  um den Winkel  $\psi = \omega\tau$ . Unter Vernachlässigung des Einflusses der Rotation auf die Geschwindigkeit  $\vec{v}$  der Fragmente kann man einen winkelabhängigen Anisotropieparameter  $\beta(\chi, \psi)$  ansetzen.

$$\beta(\chi, \psi) = 2P_2(\cos \chi)P_2(\cos \psi) \quad (2.16)$$

Ist die Kreisfrequenz  $\omega$  als konstant anzusehen gilt weiter, dass

$$P(\tau)d\tau = P(\psi)d\psi \quad (2.17)$$

und der Ausdruck in Gleichung 2.15 kann folgendermaßen formuliert werden:

$$P(\psi) = \frac{1}{\omega\tau_D} \cdot e^{-\frac{\psi}{\omega\tau_D}} \quad (2.18)$$



Durch Winkelintegration kann eine vom mittleren Winkel  $\bar{\psi}$  abhängiges  $\beta(\bar{\psi})$  berechnet werden.

$$\begin{aligned}\beta(\bar{\psi}) &= 2 \left( \int_0^\infty P(\psi) P_2(\cos \psi) d\psi \right) P_2(\cos \chi) \\ &= 2 \left( \frac{1 + \bar{\psi}^2}{1 + 4\bar{\psi}^2} \right) P_2(\cos \chi)\end{aligned}\quad (2.19)$$

Unter Ausnutzung dass  $\bar{\psi} = \omega\tau_D$  lässt sich abschließend ein von der Lebensdauer abhängiger Anisotropieparameter angeben:

$$\beta(\tau_D) = 2P_2(\cos \chi) \left( \frac{1 + \omega^2\tau_D^2}{1 + 4\omega^2\tau_D^2} \right) \quad (2.20)$$

Aus dem Grenzwert für instantane Dissoziation geht Gleichung 2.20 in Gleichung 2.12 über, während sich in diesem Modell selbst für eine unendliche Lebensdauer des angeregten Zustandes keine vollständig isotrope Verteilung ergibt und somit für langsame Zerfallsprozesse keine physikalisch sinnvollen Ergebnisse liefert:

$$\lim_{\tau_D \rightarrow 0} \beta(\tau_D) = 2P_2(\cos \chi) = \beta_0 \quad (2.21)$$

$$\lim_{\tau_D \rightarrow \infty} \beta(\tau_D) = \frac{2}{4} P_2(\cos \chi) = \frac{1}{4} \beta_0 \quad (2.22)$$

Ein weiteres, in einer Vorgängerarbeit [8, 18] erstmals beschriebenes Modell zum zeitlichen Verhalten der Anisotropie nimmt an, dass der angeregte Zustand exponentiell mit der Zeit  $t$  zerfällt. Auf Grund der Zeitabhängigkeit kann der Anisotropieparameter  $\beta(t)$  bezüglich seiner Abhängigkeit von der Rotationszeit  $\tau_R$  neu formuliert werden:

$$\beta(t) = \beta_0 \cdot e^{\left(-\frac{t}{\tau_R}\right)} \quad (2.23)$$

Der Parameter  $\beta_0$  aus Gleichung 2.12 entspricht dem Anisotropieparameter zum Zeitpunkt  $t = 0$ . Die zeitabhängige Fragmentverteilung zu einem beliebigen Zeitpunkt  $t$  kann als

$$I(v, \theta, t) = \frac{e^{\left(-\frac{t}{\tau_D}\right)}}{2\tau_D} p(v) [1 + \beta(t) P_2(\cos(\Theta))] \quad (2.24)$$

angesetzt werden. Durch Kombination von Gleichung 2.23 in Gleichung 2.24 gewinnt man einen Ausdruck für den zeitlich gemittelten Anisotropieparameter  $\beta$ .

$$\beta = \beta_0 \left( 1 + \frac{\tau_D}{\tau_R} \right)^{-1} \quad (2.25)$$

Im Gegensatz zu den im vorherigen Modell beschriebenen Grenzfällen von instantaner (s. Gl. 2.21) und unendlich langsamer (s. Gl. 2.22) Dissoziation, liefert dieser Ansatz für beide Extreme physikalisch sinnvolle Werte.

$$\lim_{\tau_D \rightarrow 0} \beta(\tau_D) = \beta_0 \quad (2.26)$$

$$\lim_{\tau_D \rightarrow \infty} \beta(\tau_D) = 0 \quad (2.27)$$

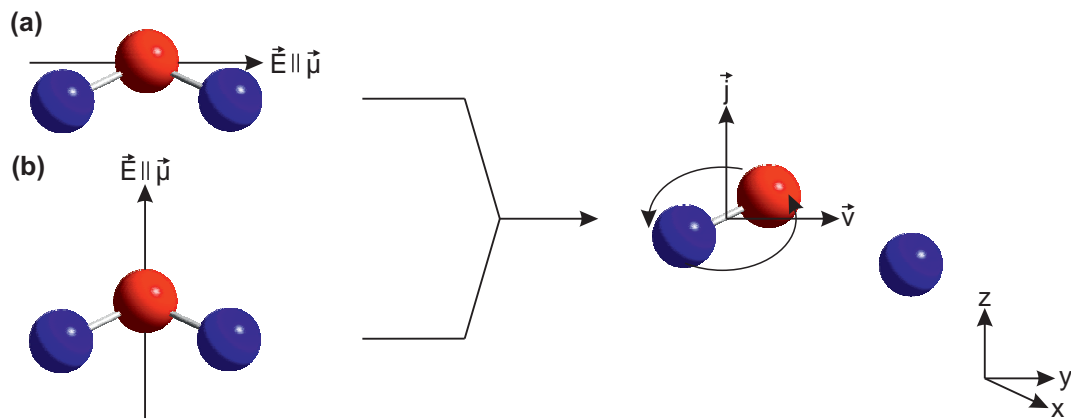
Bei Messungen mit Velocity-Map Ion-Imaging Spektroskopie wird der effektive Anisotropieparameter  $\beta(\tau_D)$  bestimmt. Bei Kenntnis des Winkels  $\chi$  zwischen dem Geschwindigkeitsvektor des Photolysefragments und dem Übergangsdipolmoment des Gesamtmoleküls<sup>1</sup> ist es möglich, mit Hilfe von Gleichung 2.25, das Verhältnis von Rotationszeit zur Lebensdauer zu bestimmen um daraus Erkenntnisse über die Geschwindigkeit der Dissoziation zu gewinnen.

## 2.2.2 Weitere wichtige Vektorkorrelationen

Neben der wichtigen  $\vec{E}-\vec{\mu}-\vec{v}$ -Korrelation existieren noch eine Reihe weiterer wechselseitiger Vektorbeziehungen. Die beiden wichtigsten seien, da sie in dieser Arbeit nicht explizit untersucht werden, nur am Rande erwähnt.

Die  $\vec{E}-\vec{j}-\vec{v}$ -Korrelation, die auch als (Photofragment) Alignment bezeichnet wird, stellt eine Beziehung zwischen dem Feldvektor  $\vec{E}$  des Lasers, dem Geschwindigkeitsvektor  $\vec{v}$  des Fragmentes und dessen Drehimpulsvektor  $\vec{j}$  her (s. Abb. 2.3) [19, 20]. Als Modell dient ein dreiatomiges Molekül, dessen Bindungsbruch in der aufgespannten Molekülebene stattfinden soll. Liegt der Übergangsdipolvektor  $\vec{\mu}$  in der Molekülebene, ist der Drehimpulsvektor  $\vec{j}$  senkrecht dazu orientiert (s. Abb. 2.3(a)), während im umgekehrten Fall ( $\vec{\mu} \perp$  Molekülebene)  $\vec{j}$  parallel zu  $\vec{\mu}$  und  $\vec{E}$  ist (s. Abb. 2.3(b)). Daraus ergibt sich die Konsequenz, dass Fragmente, die im Grundzustand entstehen, bevorzugen elektromagnetische Strahlung bestimmter Polarisation absorbieren, während im Gegenzug angeregte Fragmente Präferenzen bezüglich der Polarisation des bei ihrer

<sup>1</sup>Diese Information ist in der Regel nicht experimentell zu ermitteln. Man kann in diesem Fall aber auf quantenchemische Methoden zurückgreifen, die je nach Komplexität mehr oder weniger verlässliche Werte liefern.



**Abb. 2.3:** Graphische Veranschaulichung von  $\vec{E}\text{-}\vec{j}\text{-}\vec{v}$ - und  $\vec{v}\text{-}\vec{j}$ -Korrelation. Der Drehimpulsvektor  $\vec{j}$  des zweiatomigen Fragments kann im Grenzfall entweder (a) parallel oder (b) senkrecht zu  $\vec{\mu}$  bzw.  $\vec{E}$  orientiert sein.

strahlenden Relaxation emittierten Lichtes zeigen. Wie bei der  $\vec{E}\text{-}\vec{\mu}\text{-}\vec{v}$ -Korrelation spielt auch die Lebensdauer  $\tau_D$  des angeregten Zustandes eine entscheidende Rolle für das Ausmaß des Alignments.

Da sowohl  $\vec{v}$  als auch  $\vec{j}$  mit  $\vec{E}$  und  $\vec{\mu}$  in Wechselbeziehung stehen, muss auch  $\vec{v}$  und  $\vec{j}$  miteinander korreliert sein (Helizität) [20]. In Abbildung 2.3 steht  $\vec{v}$  senkrecht auf  $\vec{j}$  orientiert, woraus eine diskussartige Rotation in der Ebene des Ausgangsmoleküls resultiert. Eine parallele Orientierung beider Vektoren würde hingegen zu einer propellerartigen Bewegung führen. Da sich diese Korrelation erst nach dem Bindungsbruch etabliert, ist sie im Gegensatz zu den anderen beschriebenen, unabhängig von  $\tau_D$ .

Obwohl im Rahmen dieser Arbeit keine Messungen zu  $\vec{E}\text{-}\vec{j}\text{-}\vec{v}$  und  $\vec{v}\text{-}\vec{j}$  Beziehungen durchgeführt wurden, ist das Bewusstsein für solche Beziehungen von Wichtigkeit, da deren Auftreten sich auf die Experimente auswirken kann. Eine allgemeine Übersicht über die wichtigsten Vektorkorrelationen findet sich in Tabelle 2.1.

## 2.3 Dissoziationsmechanismen

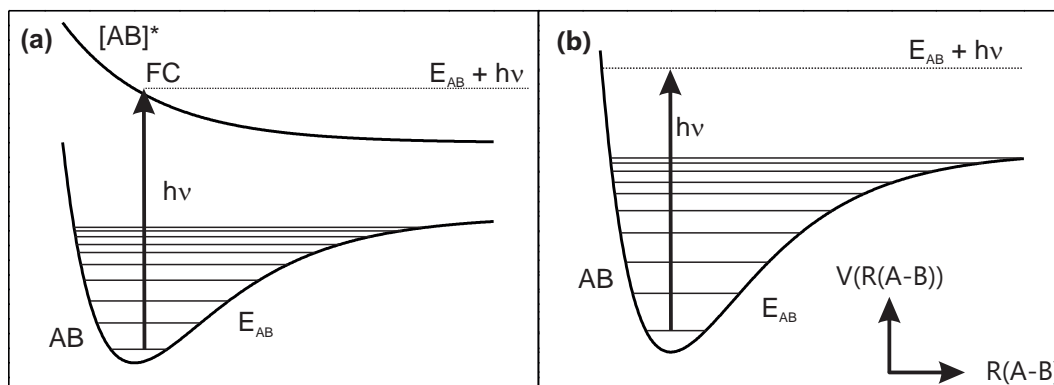
Bei der lichtinduzierten Dissoziation von Molekülen sind eine Vielzahl von Dissoziationspfaden möglich. Eine Klassifikation und Einordnung der einzelnen Mechanismen

Korrelation	Bezeichnung	Lit.
$\vec{E}-\vec{\mu}-\vec{v}$	Anisotropie, $\beta$	s. Kap. 2.2.1, [14, 20]
$\vec{E}-\vec{j}-\vec{v}$	Alignment, $A_0^{(2)}$	[19, 20]
$\vec{v}-\vec{j}$	Helizität	[20]
$\vec{v}-\vec{v}'$	Reaktions-Winkel Verteilung	Bei reaktiven Stoßprozessen [21]

**Tab. 2.1:** Wichtige Vektorkorrelationen. Eine detaillierte Übersicht und Beschreibung findet sich in [3].

erfolgt am Besten durch Betrachtung der an der Reaktion beteiligten Potentialflächen. Dies erlaubt eine prinzipielle Einteilung der Zerfallsreaktion in *direkte* und *indirekte* Prozesse. Eine sehr ausführliche Darstellung photochemischer Bindungsbrüche findet sich in [1].

**Direkte Zerfallsmechanismen** Beim direkten Zerfall erfolgt die Anregung aus einem bindenden rovibronischen Niveau des elektronischen Grundzustandes in ein entlang der Bindungskordinate  $R(A-B)$  rein repulsives Potential (s. Abb. 2.4(a)). Der Bindungsbruch erfolgt umgehend nach der Anregung. Da die Lebensdauer  $\tau_{[AB]^*}$  eines solchen angeregten Zustandes  $[AB]^*$  (meist) sehr viel kürzer als die Rotationszeit des undissoziierten Moleküls ist, beobachtet man bei Anregung mit linear polarisiertem Licht (meist) eine anisotrope Verteilung der Photodissoziationsfragmente (s. Abschnitt 2.2.1). Der überwiegende Teil der Energie, der nicht für die Dissoziation benötigt wird, wird in Translationsenergie der Produkte umgewandelt. Dabei hängt die Verteilung der Energie auf die inneren Freiheitsgrade, das heißt, die Besetzung von Rotations- und Schwingungszuständen in den Fragmenten stark mit der Geometrie des angeregten Zustandes und der Topologie dessen Energiehyperpotentialfläche zusammen und ist im Regelfall nicht-statistisch. Ein alternativer direkter Zerfallsmechanismus erfolgt ohne Beteiligung von Potentialflächen angeregter Zustände (s. Abb. 2.4(b)). Dabei erfolgt der Bindungsbruch nach der Anregung (meist durch Mehrphotonenabsorption) in ein Schwingungsniveau des Grundzustandes oberhalb der Dissoziationsschwelle. Dieser Reaktionstyp ist dadurch gekennzeichnet, dass eine Vielzahl unterschiedlichster Pro-

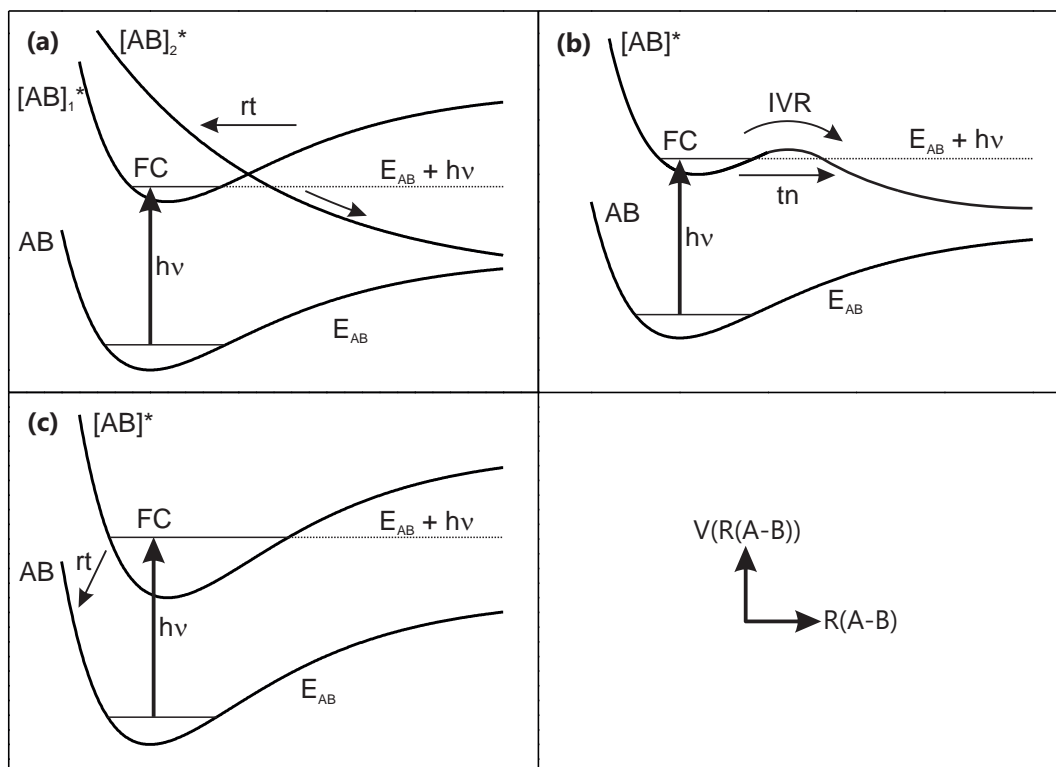


**Abb. 2.4:** Schematische Darstellung direkter Dissoziationsmechanismen. (a) Zerfall nach Photoanregung ( $h\nu$ ) in ein bezüglich  $R(A-B)$  rein repulsives Potential, charakterisiert durch den Zustand  $[AB]^*$ . Vom Franck-Condon Punkt (FC) der angeregten Potentialfläche ausgehend, zerfällt das Molekül  $AB$  in seine Fragmente. (b) Dissoziation nach Anregung des Grundzustands über die Dissoziationsschwelle.

duktzustände gebildet werden.

**Indirekte Zerfallsmechanismen** Die indirekte Dissoziation unterscheidet sich zu der vorher beschriebenen dadurch, dass die Anregung in einen mehr oder weniger stabilen, bindenden Zustand erfolgt (s. Abb. 2.5). Der Bruch der Bindung erfolgt langsamer und man beobachtet bei Photolyse mit einem linear polarisiertem Laser meist eine isotrope(re) Verteilung der Fragmente (verglichen mit einem direkten Dissoziationspfad, s. Kap. 2.2.1). Die Population der einzelnen Zustände kann oft gut durch die Boltzmann-Verteilung beschrieben werden, da die Besetzung der inneren Freiheitsgrade in der Regel nach statistischen Modellen erfolgt. Eine weitergehende Klassifikation indirekter Dissoziationen erfolgt nach den ihnen zugrundeliegenden Mechanismen. Man unterscheidet hierbei:

- Elektronische Prädissoziation.
- Vibronische Prädissoziation.
- Indirekte Dissoziation nach strahlungsloser Relaxation in den Grundzustand.



**Abb. 2.5:** Schematische Darstellung indirekter Photolysemechanismen entlang der Bindungskordinate  $R(A-B)$ : (a) Elektronische Prädissoziation, (b) Vibronische Prädissoziation, (c) Dissoziation nach strahlungsloser Relaxation. Die dynamische Entwicklung des Moleküls  $AB$  startet am Franck-Condon Punkt (FC) der angeregten Potentialfläche.

Bei der *elektronischen Prädissoziation* (oder *Herzberg Typ I Prädissoziation*) erfolgt nach der Anregung ein strahlungsloser Übergang (rt, engl.: *radiationless transition*) in ein entlang der Reaktionskoordinate rein repulsives Potential (s. Abb. 2.5(a)). Die Lebensdauer eines solchen Zustandes  $[AB]^*$  ist maßgeblich von der Kopplung der beiden beteiligten Potentialflächen abhängig.

Im zweiten Fall, der *vibronischen Prädissoziation* (oder *Herzberg Typ II Prädissoziation*), existiert im angeregten Zustand  $[AB]^*$  eine Energiebarriere, die zur Dissoziation des Moleküls überwunden werden muss (s. Abb. 2.5(b)). Dies geschieht entweder durch interne Energieumwandlung (IVR, engl.: *internal vibrational energy redistribution*) der inneren Freiheitsgrade des angeregten Moleküls oder durch einen Tunnel-Prozess

(tn). Im IVR-Fall wird die Energie zur Überwindung der Potenzialbarriere aus den Schwingungsfreiheitsgraden des Ausgangsmoleküls gewonnen, weshalb man in diesem Fall auch von *nicht-adiabatischer Prädissoziation* spricht. Die Zerfallsrate wird maßgeblich von der Effizienz dieser Energieumwandlung bestimmt. Diese hängt von der Höhe der zu überwindenden Barriere und der zur Verfügung stehenden Energie ab. Das Vorliegen dieses speziellen Dissoziationstyps kann meist durch folgende Beobachtung untermauert werden. Erfolgt die Anregung von  $AB$  unter Beteiligung einer Schwingung des detektierten Fragments  $A$  (oft handelt es sich dabei um eine Streck-schwingung) zeigen dessen Produktzustände meist eine, um einen Quant verminderten Schwingungszustand (d. h.,  $\nu_A = \nu_{[AB]^*} - 1$ ). Im Fall von Tunnel-Prozessen, auch *adiabatische Prädissoziation* genannt, hängt die Lebensdauer des angeregten Zustandes hauptsächlich von der Tunnelrate, das heißt, der Höhe der Potenzialbarriere ab.

Ein weiterer Dissoziationsmechanismus erfolgt nach *strahlungsloser Relaxation in den Grundzustand* durch interne Konversion (IC, engl.: *internal conversion*) aus dem angeregten Zustand  $[AB]^*$  in ein hohes Schwingungsniveau des Grundzustandes (s. Abb. 2.5(c)). Liegt dieses über der Dissoziationsschwelle des Moleküls kommt es zum Bindungsbruch entlang der Reaktionskoordinate. Die Dissoziationsdauer wird durch die Konversionsrate bestimmt.

# 3 Imaging photochemischer Zerfallsprozesse

Das Ziel der Untersuchung molekularer Reaktionsdynamik liegt im vollständigen Verständnis eines physikalischen beziehungsweise chemischen Ereignisses, sei es eine chemische Reaktion, eine Photoionisation oder Photodissoziation.

Dieses Kapitel zielt darauf ab, die theoretischen und praktischen Aspekte des Ion-Imaging und dessen Nutzen bei der Untersuchung von Photodissoziationsdynamiken näher zu beleuchten. Die Anwendbarkeit der einzelnen Methoden ist dabei außerordentlich vielfältig und bei Weitem nicht auf die Untersuchung reiner Photolyseprozesse beschränkt. In den letzten Jahren rücken auch immer mehr die Untersuchung reaktiver Stoßprozesse in den Fokus der Wissenschaft [3, 22]. Im Rahmen dieser Arbeit sollen diese aber nicht näher beleuchtet werden.

## 3.1 Historische Entwicklung & Evolution

Vor gut einem viertel Jahrhundert erkannten David Chandler und Paul Houston als Erste das Potential der Kombination herkömmlicher Time-of-Flight-Massenspektrometrie (TOF) und zustandsselektiver Ionisation durch REMPI-Spektroskopie unter Verwendung eines ortsselektiven und Ionen sensitiven Microchannelplates (MCP) als Detektor [4]. Bei der Untersuchung der Photodissoziation von Iodmethan im ultravioletten Spektralbereich ergab sich jedoch ein Problem bezüglich der scharfen Abbildung der untersuchten  $\text{CH}_3^+$  Ionen. Die bei TOF-Massenspektrometern standardmäßig verwendeten Ionen-Optiken nach dem Prinzip von Wiley und McLaren [23], waren auf Grund des endlichen Photolyse- beziehungsweise Ionisationsvolumens (d. h., es werden Ionen



mit *gleichem* Geschwindigkeitsvektor aber *unterschiedlichen* Entstehungsorten gebildet) nicht in der Lage, scharfe Abbildungen auf dem Detektor zu erzielen, da diese auf Massen- (sprich Flugzeit) und nicht auf Ortsselektivität ausgerichtet sind. Es eröffnete sich damit allerdings die Möglichkeit zur simultanen Untersuchung dreidimensionaler Geschwindigkeits- und Winkelverteilungen und damit ein detaillierter Einblick in die Dynamik von Photodissoziationen. Durch die Entwicklung leistungsstarker CCD-Elemente (engl.: *Charged Coupled Device*) [24] ergab sich zudem bald ein leichter Weg zur effizienten Digitalisierung der Messdaten und damit zur ausgedehnten Analyse (s. Kap. 6). Ein entscheidender Durchbruch gelang 1997 der Gruppe um David H. Parker und André T.J.B. Eppink mit der Entwicklung einer Ionen-Optik unter Einbeziehung einer elektrostatischen Einzellinse im Bereich der Beschleunigungsstrecke der Ionen. Mit ihrer Hilfe konnte die durch den endlichen Überlapp zwischen Laser und zu ionisierenden Teilchen auftretende Abbildungsunschärfe so gut wie vollständig kompensiert werden [5]. Dies bedeutet, dass alle Teilchen mit identischem Geschwindigkeitsvektor  $\vec{v}$ , unabhängig vom Ort ihrer Entstehung, auf dem gleichen Ort am Detektor abgebildet werden konnten, was zu einer starken Verbesserung der Auflösung führte. Diese als Velocity-Map Ion-Imaging (VMI) bezeichnete Messanordnung bildet bis heute die Grundlage für alle weiteren Entwicklungen auf diesem Gebiet. Eine weitere Erhöhung der Auflösung konnte wenig später durch Chang et al. berichtet werden [25]. Er analysierte die durch die CCD-Kamera aufgenommenen Leuchtflecke auf dem Detektor. Durch Berechnung des Schwerpunkts konnte ein *Event-Counting* (EC) Verfahren entwickelt werden, durch das sich die Auflösung von zehn auf einen Pixel, bei einem CCD-Kamera Radius vom 256 Pixel, erhöht. Ein weiterer positiver Nebeneffekt dabei ist, dass mit dieser Methode Empfindlichkeitsunterschiede auf der Detektorfläche kompensiert werden. Neueste Erweiterungen des ursprünglichen VMIs sind die durch Kitosopoulos et al. zu Beginn des neuen Jahrtausends begründeten Slice Ion-Imaging Verfahren (SII) [26], bei denen nur ein Schnitt durch die Mitte der dreidimensionalen Fragmentverteilung detektiert wird und Rekonstruktions-Algorithmen überflüssig macht. Im Laufe der Zeit wurden verschiedenste Ansätze zur Realisierung von Slice Ion-Imaging vorgeschlagen. So sind Methoden unter Verwendung schnell geschalteter

Kamera-Systeme [27], reine optische Verfahren [28–30], elektronische Ansätze unter Verwendung von Ionen-Optiken mit statischen [29, 31], als auch dynamisch gepulsten elektrischen Feldern [30, 32] und Techniken unter Ausnutzung des Dopplereffekts der Photolysefragmente [33] zugänglich. Über die Funktionsweise sowie deren Vorteile und Realisierbarkeit wird im Rahmen dieser Arbeit nicht näher diskutiert.

Der neueste Ansatz ist die Verbindung von Event-gecountetem VMI und herkömmlicher REMPI-Spektroskopie, bei der die dreidimensionale Verteilung der Photolysefragmente zu jeder Wellenlänge des Nachweislasers aufgezeichnet wird (s. Kap. 3.3.2 und [6, 7]). Somit lässt sich eine quantitative Verbindung der „einzelnen“ Images untereinander herstellen und selbst komplizierte Photolysedynamiken (s. Kap. 9) werden dadurch beherrschbar. Einen Überblick über die Entwicklung und Evolution von VMI sowie dessen Anwendungen und Grenzen finden sich in [2, 3, 22, 34–36].

Gleichzeitig zur apparativen Evolution wurden über die Jahre eine Vielzahl von Möglichkeiten zur Image-Analyse entwickelt, da der Rekonstruktion der eigentlichen dreidimensionalen Fragmentverteilung eine entscheidende Rolle zukommt und Slicing-Verfahren nicht immer praktikabel sind<sup>1</sup>. In Kapitel 6.1.2 findet sich ein detaillierter Einblick in die in dieser Arbeit verwendeten Rekonstruktionsverfahren, deren Grundlagen und ihrer historische Entwicklung.

## 3.2 Überschall-Düsenstrahl Techniken

Um Dynamiken von Photolyseprozessen mit VMI studieren zu können, sollten sich die Moleküle möglichst kollisions- und wechselwirkungsfrei bewegen. Durch adiabatische Expansion des Probengases ins Vakuum wird ein Überschall-Molekularstrahl erzeugt, der diese Anforderungen erfüllt und die Probenmoleküle bis auf wenige Kelvin abkühlt. Dadurch wird die thermische Besetzung auf die niedrigsten Zustände beschränkt und

---

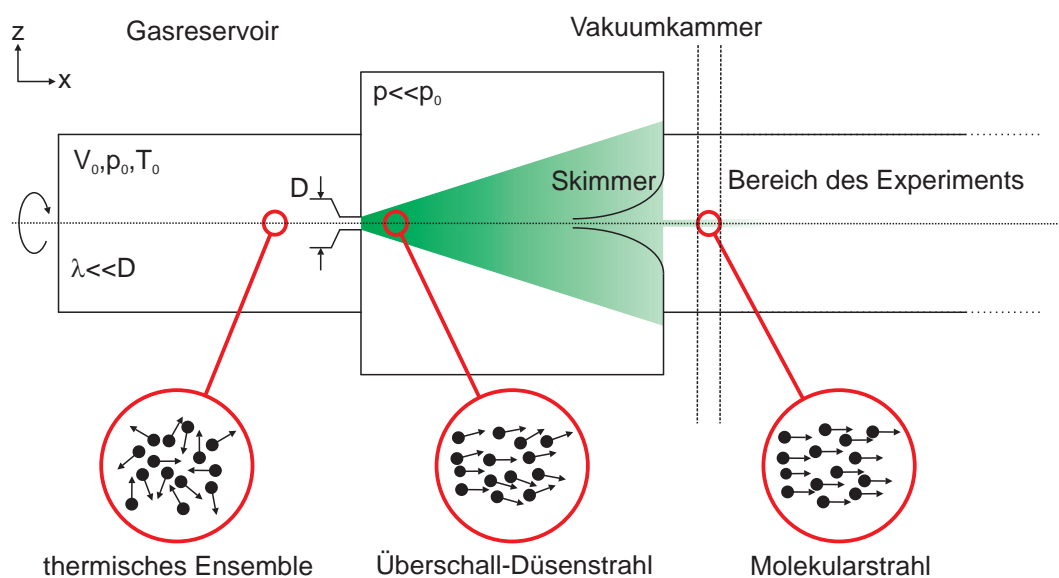
<sup>1</sup>Gründe für die Entscheidung gegen Slice Ion-Imaging liegen meistens in dem nicht unerheblichen apparativen Aufwand und der Tatsache, dass die experimentellen Bedingungen über einen längeren Zeitraum exakt konstant gehalten werden müssen. Bei molekularen Systemen mit geringer Ionen-Ausbeute kann dies zu einem nur schwer handhabbaren Problem werden, so dass konventionelle Methoden zu effektiv besseren Ergebnissen führen.

Experimente mit definiertem Ausgangszustand möglich.

### 3.2.1 Erzeugung von Molekularstrahlen

In einem Reservoir befindet sich das zu untersuchende Gas(gemisch) mit Stagnationsdruck  $p_0$ , Temperatur  $T_0$  und innerer Energie  $U_0$  (s. Abb. 3.1), welches durch eine Düse mit Durchmesser  $D$  gegen ein sehr hohes Vakuum  $p$  expandiert wird [37]. Ist die mittlere freie Weglänge der Teilchen  $\lambda$  klein gegenüber dem Düsendurchmesser, so finden eine Vielzahl von Zwei-Körper-Stößen zwischen den Teilchen statt und es kommt zu einer Konversion der thermischen Energie in gerichtete Translationsenergie entlang der Ausbreitungsrichtung ( $x$ ) [38]. Durch Kollimation dieses Überschall-Düsenstrahls mit Hilfe eines Skimmers (dieser sollte so geformt sein, dass die an ihm gestreuten Teilchen nicht mehr in den Strahl zurück reflektiert werden) erhält man einen Überschall-Molekularstrahl (kurz: Molekularstrahl) dessen Geschwindigkeitsverteilung senkrecht zur Ausbreitungsrichtung vernachlässigbar ist und nur den kalten Kernteil des Düsenstrahls beinhaltet.

Anhand des Modells einer kontinuierlichen Düse, durch die ein einatomiges Gas expandiert werden soll, können die thermodynamischen Verhältnisse gut beschrieben wer-



**Abb. 3.1:** Schematische Darstellung der Erzeugung von Molekularstrahlen.

den [38]. Vor der Expansion liegen die Teilchen der Masse  $m$  mit der Temperatur  $T_0$  als regelloses thermisches Ensemble vor, deren Geschwindigkeitsverteilung  $P_{stag}(v_x)$  in Expansionsrichtung ( $x$ ) durch eine eindimensionale *Maxwell-Boltzman* Verteilung beschrieben werden kann.

$$P_{stag}(v_x) = \sqrt{\frac{2m}{2\pi k_B T_0}} \cdot e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T_0}} \quad (3.1)$$

Bei der Expansion des Gases finden im Folgenden so lange Stöße zwischen den Teilchen statt, bis deren Relativgeschwindigkeit so gering ist, dass keine weiteren Kollisionen mehr möglich sind, das heißt, die Teilchendichte zu gering wird. Dabei übertragen die schnelleren Stoßpartner stetig Translationsenergie auf ihre langsameren Verwandten. Es kommt zu einer starken Einengung der Geschwindigkeit um die mittlere Strömungsgeschwindigkeit  $\bar{v}_x$  der Gasteilchen, deren Verteilungsfunktion in Flussrichtung charakterisiert ist durch:

$$P_{Exp}(v_x) = \sqrt{\frac{2m}{2\pi k_B T_0}} \cdot e^{-\frac{m(v_x - \bar{v}_x)^2}{2k_B T_0}} \quad (3.2)$$

Die Breite der Geschwindigkeitsverteilung, beschrieben durch deren Standardabweichung

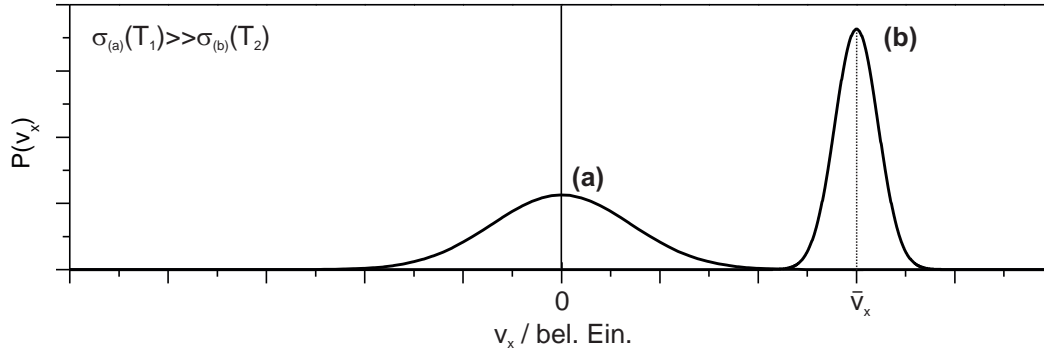
$$\sigma = \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \quad (3.3)$$

stellt ein Maß für die Temperatur des Molekularstrahls dar. Abbildung 3.2 zeigt die Abkühlung eines Teilchenensembles durch adiabatisches Expansion ins Vakuum. Die „heißen“ Teilchen (a) kühlen bei der Expansion stark ab (b), ersichtlich an der stark verringerten Breite. Auf Grund der adiabatischen Konditionen der Expansion findet kein Wärmeaustausch mit der Umgebung statt. Bei Vernachlässigung der Wärmeleitfähigkeit und Viskosität der Teilchen kann die Energieerhaltung angesetzt werden als:

$$U_0 + p_0 V_0 + \frac{1}{2} M \bar{v}_{x,0}^2 = U + pV + \frac{1}{2} M \bar{v}_x^2 \quad (3.4)$$

Wie Abbildung 3.2(a) zeigt, ist auf Grund der regellosen Bewegung des Gases vor der Expansion  $\bar{v}_{x,0}^2 = 0 \text{ ms}^{-1}$ . Des Weiteren geht der Gesamtdruck nach der Expansion in sehr guter Näherung gegen Null, so dass sich Gleichung 3.4 vereinfachen lässt.

$$U_0 + p_0 V_0 = U + \frac{1}{2} M \bar{v}_x^2 \quad (3.5)$$



**Abb. 3.2:** Expansion eines Teilchenensembles im thermischen Gleichgewicht ins Vakuum. Es findet eine starke Abkühlung des Gases statt (beschrieben durch die Standardabweichung  $\sigma$ ) dessen Verteilung ihr Maximum um die mittlere Strömungsgeschwindigkeit  $\bar{v}_x$  besitzt.

Das heißt, je mehr Enthalpie  $H_0 = U_0 + p_0 V_0$  in gerichtete Translationsenergie  $\frac{1}{2} M \bar{v}_x^2$  konvertiert wird, desto geringer wird die innere Energie  $U$  des Teilchenensembles und somit dessen Temperatur  $T$ . Die maximale Geschwindigkeit  $v_{x,max}$ , die das Gas dabei erreichen kann, lässt sich nach [39] gut durch

$$v_{x,max} = \sqrt{2C_p T_0} \quad (3.6)$$

unter Verwendung der jeweiligen mittleren spezifischen Wärmekapazität bei konstantem Druck  $C_p$  beschreiben und liegt im Hyperschallbereich [40] (daher der Ausdruck *Überschall-Düsenstrahl*).

Obwohl in dieser Arbeit keine kontinuierlichen sondern gepulste Molekularstrahlen Verwendung finden, bleiben die bisherigen Aussagen im Kern erhalten. Man generiert einen kalten Teilchenstrahl, dessen Geschwindigkeitskomponenten hinsichtlich seiner Ausbreitung senkrecht zur Flussrichtung vernachlässigbar sind. Ein wesentlicher Vorteil eines gepulsten Aufbaus ist jedoch der geringe Gaseintrag in die Messanordnung, was zu einer effizienteren Kühlung (geringerer Kammerdruck  $p$ ) führt. Eine sehr detaillierte Beschreibung gepulster Düsensysteme findet sich in [41].

### 3.2.2 Kühlung von Molekülen

Aus experimenteller Sicht macht die Expansion eines einatomigen Gases für VMI keinen Sinn. Von Interesse sind vielmehr mehratomige Moleküle mit einer größeren Anzahl von Freiheitsgraden und photolytisch spaltbaren Bindungen. Um diese in einem Überschall-Molekularstrahl kühlen zu können, mischt man einen geringen Anteil des Analyten (1%- 5%), meist kontrolliert über seinen Dampfdruck, einem einatomigen Trägergas(gemisch), das selber chemisch inert sein sollte, bei. Durch Zwei-Körper-Stöße [42] werden die schweren Teilchen zunächst auf die Geschwindigkeit der leichteren Trägergas-Atome beschleunigt und die innere Energie gegen das kalte Bad gekühlt. Im Allgemeinen kann davon ausgegangen werden, dass auf Grund des nur sehr geringen Anteils an Analyt, die dynamischen Eigenschaften des Düsenstrahls hauptsächlich vom Trägergas bestimmt werden [43]. Diese Standardmethode zur Erzeugung kalter Molekularstrahlen von (großen) Molekülen wird als *seeded-beam* Technik bezeichnet [38,44] und hat neben der Tatsache, dass selbst Verbindungen mit geringem Dampfdruck expandiert werden können den Vorteil, dass die Bildung von Clustern durch eine geringere Teilchenzahldichte (meist) unterdrückt werden kann<sup>2</sup>.

Da mehratomige Verbindungen auch Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgrade besitzen, muss man sich Gedanken bezüglich deren Expansionsverhalten machen. Auch sie werden bei Erzeugung eines Überschall-Düsenstrahls durch das kalte Translationsbad gefühlt. Auf Grund größerer effektiver Wirkungsquerschnitte ist die Kühlung von Translation und Rotation allerdings effizienter als für Schwingungen [43,45,46]:

$$T_{Translation} < T_{Rotation} < T_{Schwingung} \quad (3.7)$$

Obwohl das Kühlungsverhalten für die verschiedenen Freiheitsgrade unterschiedlich ist, sind in der Regel nur die untersten Niveaus besetzt, so dass im Allgemeinen davon ausgegangen werden kann, dass sich alle Teilchen im Grundzustand befinden. Experimentell hat sich herausgestellt, dass die Abkühlung mit abnehmender Massendifferenz zwischen Seed-Gas und Analyt effektiver wird. Das heißt, in der Reihe der Edelgase

---

<sup>2</sup>Für das in dieser Arbeit untersuchte organische Nitrit gelingt eine vollständige Suppression. Es existieren allerdings auch Beispiele, wie das vorgestellte Nitrosamin, bei dem der Clusterbeitrag lediglich vermindert werden kann.

nimmt die Kühlungseffizienz von Helium über Neon hin zu Argon, Krypton und Xenon stetig zu [47]. Bei leichteren Expansionsgasen oder sehr großer Massendifferenz (z. B. Molekül-Clustern) reicht die Anzahl der Stöße nicht mehr aus und die Moleküle bewegen sich relativ zum Seed-Gas mit verringerter Geschwindigkeit. Dieses Verhalten wird als *velocity-slip* [47–49] bezeichnet. Das bedeutet, dass bei der Expansion zweier Analyten mit sehr großem Massenunterschied (z. B. ein Monomer und ein größerer Cluster), eine durch den velocity-slip bedingte räumliche (bzw. zeitliche) Trennung der Teilchensorten resultiert. Erhöht man die Molekülmasse des Trägergases nimmt jedoch, auf Grund der besseren Polarisierbarkeit, die Tendenz zur Bildung von Van-der-Waals-Komplexen zwischen Probenmolekül und Edelgas stark zu [47]. Abhilfe kann durch die Verwendung von Seed-Gas-Gemischen, wie das in dieser Arbeit verwendete Gemisch aus 70% Neon und 30% Helium (geringere Clusterneigung bei höherer Masse), geschaffen werden.

### 3.3 Ion-Imaging

Ion-Imaging Experimente bieten eine Vielzahl von Einblicken in den photolytischen Zerfall von Molekülen. Die wichtigsten Erkenntnisse die dabei gewonnen werden können sind:

- Die Abschätzung einer oberen Schranke für die Bindungsenergie  $D_0$  der Photo-lysefragmente.
- Die Symmetrie des Grund- und angeregten Zustandes.
- Partielle Absorptionsquerschnitte  $\sigma$  für jeden Übergang.
- 3D-Geschwindigkeits- und Winkelverteilungen ( $P(v)$  bzw.  $P(\theta)$ ).
- Die Anisotropie Parameter  $\beta$ , Orientierung des Übergangsdipols  $\vec{\mu}$  und daraus der Charakter des Übergangs (z. B.  $\pi\pi^*$  oder  $n\pi^*$ ).
- Vektorkorrelationen.
- Produktausbeuten für jeden Dissoziationskanal.

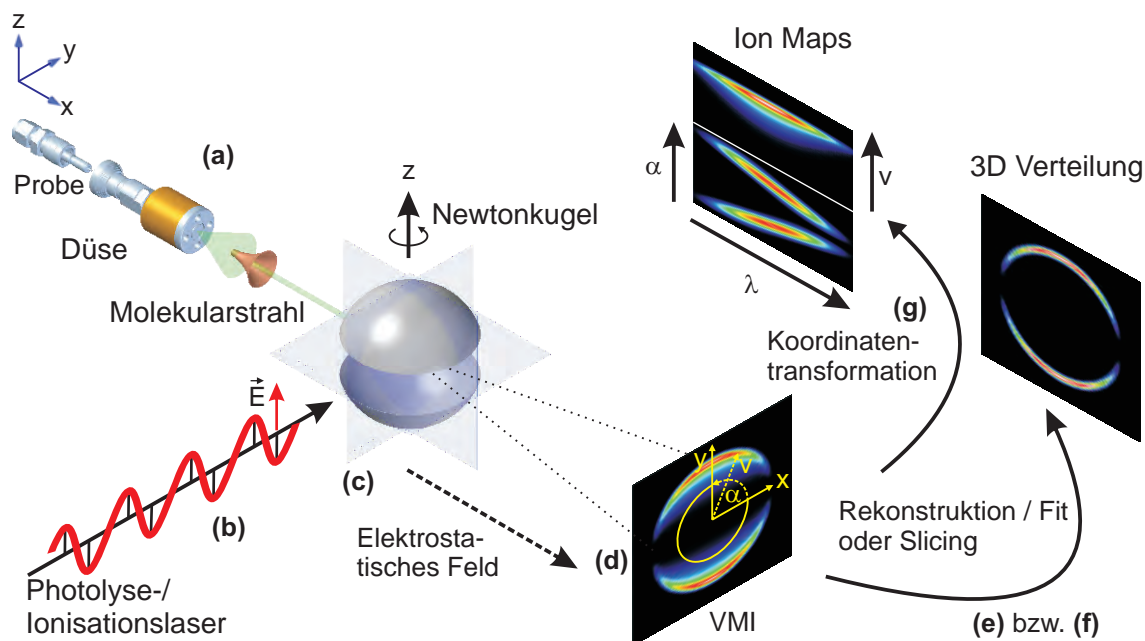
- 3D-REMPI-Spektren.
- Daraus: Besetzung der Rotations- und Schwingungszustände des untersuchten Fragmentes.
- Die Verteilung der Exzessenergie  $E_{ex}$  auf die Fragmente.
- Eine Abschätzung der Zeit-Skala der (Prä)Dissoziation für jeden Zerfallskanal.
- Einfluss des Beitrages von Potentialflächenkreuzungen bzw. konischen Durchschneidungen (s. Kap. 10) zum jeweiligen Produktkanal.

Um zu verstehen, wie sich diese Resultate gewinnen lassen und welche Theorie sich hinter Ion-Imaging (hier speziell VMI & 3D-REMPI-Spektroskopie) verbirgt, bietet es sich an, dem Experiment Schritt für Schritt zu folgen (s. Abb. 3.3). Diese sind im Einzelnen: (a) Erzeugung eines Überschall-Düsenstrahls (vgl. dazu Abschnitt 3.2 in diesem Kapitel), (b) Photolyse und Bildung der dreidimensionalen, als Newtonsphäre bezeichnete Fragmentverteilung, (c) Bildung der Ionen durch zustandsselektive REMPI-Spektroskopie und (d) Projektion der ionisierten Newtonsphäre auf das 2D-Detektorsystem. Des Weiteren die Rekonstruktion der ursprünglichen 3D-Verteilung mittels einer Vielzahl mathematischer Konzepte (e) (näher erläutert in Kap. 6.1.2) oder die direkte Aufnahme eines Schnittes durch die Newtonsphäre (Slicing), was den Rekonstruktionsschritt unnötig macht (f). Eine neue Messtechnik ist die 3D-REMPI-Spektroskopie (g), die die Vorteile herkömmlicher REMPI-Spektroskopie und VMI vereint (s. Kap. 3.3.2).

### 3.3.1 Velocity-Map Ion-Imaging

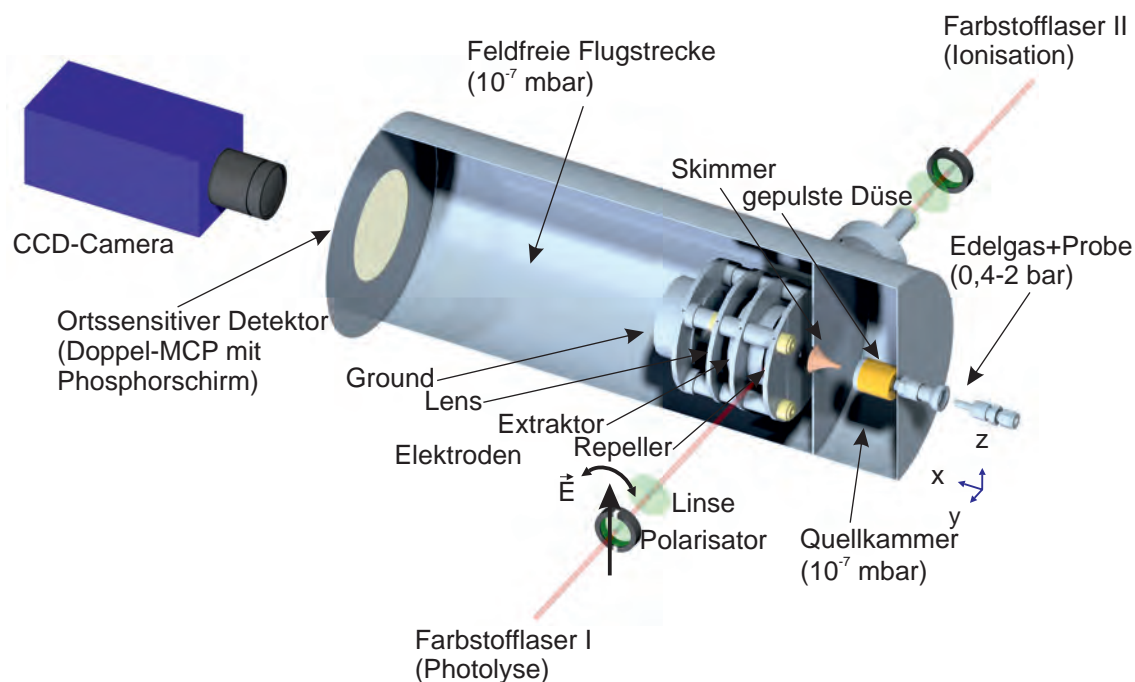
Ein allgemeiner schematischer Aufbau einer Velocity-Map Ion-Imaging Apparatur findet sich in Abbildung 3.4. Durch eine gepulste Düse wird das Gasgemisch in eine erste Vakuumkammer adiabatisch expandiert (s. Abschnitt 3.2 in diesem Kapitel). Ein Skimmer kollimiert den entstandenen Überschall-Düsenstrahl, das heißt, er trennt den „heißen“ äußeren vom gekühlten inneren Bereich des Strahls ab. Zudem





**Abb. 3.3:** Schematische Darstellung des Ion-Imaging Experiments: (a) Molekularstrahl Erzeugung. (b) Bildung der 3D-Fragmentverteilung (Newtonsphäre). (c) Ionisation durch REMPI (zustandsselektiv) und Projektion auf den Detektor mittels elektrostatischer Felder (d). Es folgt entweder die Rekonstruktion der ursprünglichen Verteilung als Schnitt durch die Newtonsphäre (e) oder bei Verwendung von Slice Ion-Imaging deren direkte Darstellung (f). Durch Kombination von REMPI & VMI erhält man die Ion-Maps der 3D-Spektren (g).

erreicht man, dass die Anzahl der Moleküle mit Geschwindigkeitskomponenten senkrecht zur Längsachse der Messapparatur stark reduziert ( $v_y, v_z \approx 0$ ) wird. Die Geschwindigkeitsverteilung entlang der  $x$ -Achse ist dabei von untergeordneter Bedeutung, da die finale, durch die Beschleunigungswirkung des Elektrodensatzes erzeugte Ionen-Geschwindigkeit um Größenordnungen über der des Molekularstrahls liegt. Man erhält insgesamt einen kalten Molekularstrahl aus Molekülen, welche auf Grund der Kühlung alle im Schwingungsgrundzustand und nur in den niedrigsten Rotationszuständen (üblicherweise  $j = 1 - \approx 3$ ) vorliegen. Durch den Skimmer gelangt das Gas in eine zweite Vakuumkammer, in der die eigentliche Photolyse und Ionisation stattfindet. Nach der Abbildung der Ionen auf den Detektor können die gewonnenen Messdaten der weiteren Auswertung zugeführt werden.



**Abb. 3.4:** Schematischer Aufbau einer Velocity-Map Ion-Imaging Apparatur.

Die einzelnen Schritte, von der Injektion der Probe bis zur Detektion, werden in den nachfolgenden Abschnitten detailliert erläutert.

### 3.3.1.1 Bildung der 3D-Fragmentverteilung - Konzept der Newtonsphäre

Der nach der adiabatischen Expansion gebildete Molekularstrahl (s. Abb. 3.3(a)) wird nach passieren des Skimmers auf halben Weg, zwischen Repeller- und Extraktor-Elektrode, von einem linear polarisierten Laser gekreuzt (s. Abb. 3.3(b)). Der Laser ist so justiert, dass sein Fokus mit dem Molekularstrahl überlappt. Es kommt zur photoinduzierten Dissoziation der Probe. Dadurch entsteht eine dreidimensionale Fragmentverteilung, die die Eigenschaft besitzt, dass alle Teilchen mit gleicher Geschwindigkeit als Oberfläche einer Kugel beschrieben werden können, deren Zentrum mit dem Ort der Photolyse zusammenfällt. Dieses (rein mathematische) Konzept wird als zylindersymmetrische *Newtonsphäre* bezeichnet<sup>3</sup> (vgl. Abb. 3.3(c)). Von besonderer Bedeutung ist

<sup>3</sup>Streng genommen, kann die Fragmentverteilung zu diesem Zeitpunkt noch nicht als eine dreidimensionale Verteilung mit definiertem Ursprung betrachtet werden. Auf Grund des endlichen Überlappvolumens zw. Photolyselaser und Molekularstrahl entstehen eine Vielzahl von Sphären,

die Polarisation des Photolyselasers. Wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, besteht dadurch eine eindeutige Korrelation zwischen dem elektrischen Feldvektor  $\vec{E}$  des Dissoziationslasers, dem Übergangsdipolvektor  $\vec{\mu}$  des untersuchten Übergangs und dem Geschwindigkeitsvektor  $\vec{v}$  des Photolysefragments. Die Symmetrieachse der rotationssymmetrischen Newtonkugel ist durch die Laserpolarisationsrichtung eindeutig festgelegt. In dem in Abbildung 3.3 und 3.4 dargestellten Fall ist der Feldvektor  $\vec{E}$  so eingestellt, dass er parallel zur  $z$ -Achse des Laborsystems polarisiert ist und in der Ebene des Detektors liegt. Auf Grund der Zylindersymmetrie der dreidimensionalen Verteilung ist zu deren vollständigen Beschreibung lediglich ein Schnitt durch den Mittelpunkt der Newtonsphäre notwendig (s. Kap. 6.1.2.2)

### 3.3.1.2 Nachweis

Nach der Bildung der dreidimensionalen Verteilung werden die neutralen Fragmente zum Zwecke des Nachweises (zustandsselektiv) mittels REMPI ionisiert (s. Abb. 3.3(c) & Abschnitt 3.3.2.1 ). Um eine Herabsetzung der Bildauflösung durch Ion-Ion Abstoßung (*Coulomb-Abstoßung*) zu vermeiden ist zu beachten, dass die Anzahl der im Nachweisvolumen pro Laserpuls gebildeten Ionen möglichst gering gehalten wird [50]. Bei Verwendung von Event-Counting Routinen ist dieser Punkt ebenfalls von nicht unerheblicher Bedeutung, da bei zu hoher Eventdichte die Anzahl der registrierten Fragmente unterschätzt wird (s. Kap. 5.2.2.2).

Die Bildung der Ionen führt zu einer (geringfügigen) Änderung der Fragmentgeschwindigkeit. Der Grund dafür liegt darin, dass die zur Ionisation verwendete Energie in der Regel größer als das eigentliche Ionisationspotential des Fragmentes ist und die verbleibende Exzessenergie auf die translatorischen Freiheitsgrade von Elektron und Kation verteilt wird. Dieser Effekt wirkt sich gerade bei sehr kleinen Bruchstücken (z. B. Wasserstoff) stark auf die am Detektor gemessene Geschwindigkeit aus. Da jedes gebildete Ion von diesem Effekt betroffen ist, kommt es insgesamt zu einer Verbreiterung der Geschwindigkeitsverteilung. In Tabelle 3.1 sind einige ionisationsbedingte Geschwin-

---

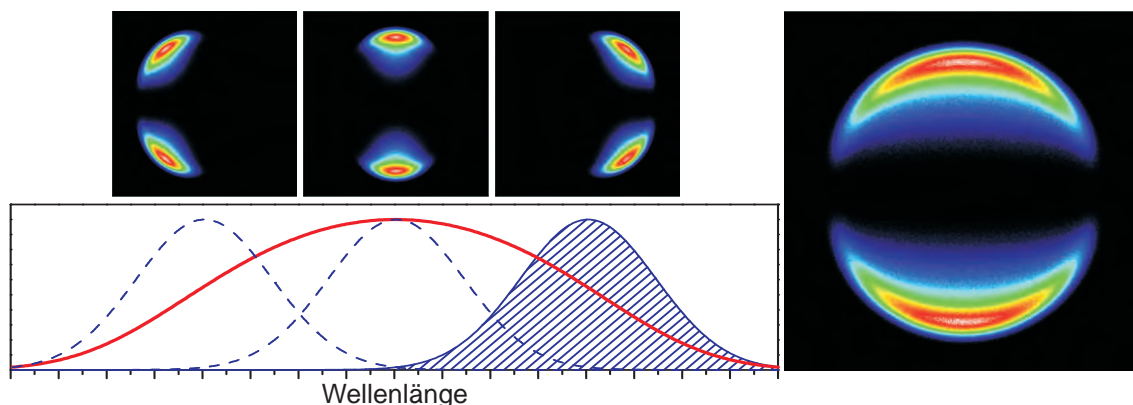
die sich gegenseitig durchdringen. Die speziellen Eigenschaften der im Folgenden beschriebenen Ionen-Optik kompensieren jedoch dieses Manko, so dass die Beschreibung als Newtonsphäre adäquat ist.

Fragment	$\lambda_{\text{REMPI}} / \text{nm}$	REMPI	$v / \text{m s}^{-1}$	Lit.
H	243	2 + 1	425	[32, 51]
O	226	2 + 1	20	[3, 22]
NO	226	1 + 1	14	[52]
Br	260	2 + 1	6,5	[3, 22]
I	271	2 + 1	5	[3, 22]
Rb	790	1'+2	276	[50]

**Tab. 3.1:** Übersicht über die durch Ionisation erzeugte zusätzliche Geschwindigkeit. Für das in dieser Arbeit als Nachweisfragment verwendete NO ist der Fehler vernachlässigbar.

digkeitsfehler aufgelistet. Für das in dieser Arbeit als Nachweisfragment verwendete NO ist der durch die zusätzliche Geschwindigkeit gemachte Fehler jedoch weitgehend vernachlässigbar.

Der zustandsselektive Nachweis der Teilchen erfordert einen Nachweis unter Beteiligung eines resonanten Übergangs. Da jede Fragmentverteilung eine für ihre Geschwindigkeit spezifischen Doppler-Shift aufweist, muss die Ionisationswellenlänge über das (gesamte) Doppler-Profil (zur verzerrungsfreien Erfassung der vollständigen Newtonsphäre) des betrachteten Rotationszustands gescannt werden. In Abbildung 3.5 ist diese notwendige Voraussetzung zum Erhalt artefaktfreier Ergebnisse graphisch veranschaulicht. Um den Scan und die damit verbundenen Probleme (zeitlicher Aufwand, Fehler durch nicht vollständige Abbildung der Verteilung) umgehen zu können, wurden in der Vergangenheit Doppler-freie Zweiphotonen-Techniken vorgeschlagen [53]. Durch Auftrennung des resonanten Laser-Photons in zwei Photonen gleicher Energie (Peak Position des Doppler-Profils) aber gegenläufiger Richtung ist es möglich, die gesamte Fragmentverteilung in einem einzigen Ionisationsschritt aufzuzeichnen. Die dabei gesteigerten Anforderungen an die Justage und die oft extrem kleinen Zweiphotonen-Absorptionsquerschnitte führen jedoch häufig dazu, dass diese Vorgehensweise aus praktischen Gesichtspunkten (meist) unpraktikabel ist.



**Abb. 3.5:** Doppler-Profil eines Photolysefragments (rote Kurve). Die blauen Kurven stellen das Laserprofil dar. Der Überlapp zwischen Laser- und Doppler-Profil resultiert in einem partiellen Ion-Imaging (oben) dessen Summe die Gesamtfragmentverteilung ergibt. Zum Erhalt der vollständigen Fragmentverteilung ist demnach ein Scan über die gesamte Doppler-Breite des betrachteten Übergangs nötig.

### 3.3.1.3 Projektion & Detektion

Zur Projektion der zustandsselektiv präparierten Fragmente wird die positiv geladene Ionenwolke durch ein statisches elektrisches Feld zwischen vier rotationssymmetrischen Elektroden in Richtung der feldfreien Flugstrecke beschleunigt (s. Abb. 3.3(d) und Abb. 3.4). An die Konstruktion dieses Elektrodensatzes sind gewisse Randbedingungen geknüpft. Auf Grund des endlichen Überlapp-Volumens zwischen Photolyaselaser und Molekularstrahl entstehen mehrere Fragmentverteilungen mit unterschiedlichen Zentren. Die abbildende Ionen-Optik (elektrostatisches Linsensystem) muss so konstruiert sein, dass alle gebildeten Ionen mit gleichem Geschwindigkeitsvektor  $\vec{v}$ , unabhängig von ihrem Entstehungsort, auf *einem* Punkt am Detektor abgebildet werden. Nach dem Passieren der feldfreien Flugstrecke trifft die Ionenwolke (diese entspricht im Prinzip erst jetzt der tatsächlichen Manifestation der Newtonsphäre) auf das Detektorsystem, das aus einer Doppel-Microchannelplate (Doppel-MCP) mit nachgeschaltetem Phosphorschirm besteht (s. Kap. 4.3). Jedes auf dem Detektor auftreffende Ion erzeugt einen Leuchtfleck, der mit einer CCD-Kamera aufgezeichnet wird. Auf diese Weise gelangt man mit mehreren tausend Laserpulsen zum vollständigen Ion-Image, welches die

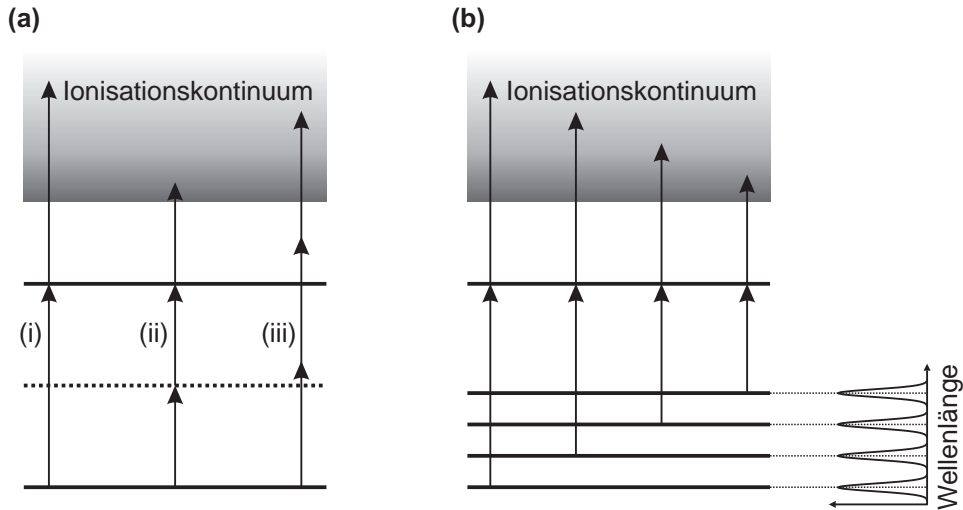
zweidimensionale Projektion der dreidimensionalen Fragmentverteilung repräsentiert. Durch eine Modifikation der Aufnahme ist es alternativ möglich, die in Abschnitt 3.3.2 beschriebenen 3D-REMPI-Spektren zu erhalten (s. Abb. 3.3 (g)). Anschließend werden die aufgezeichneten Daten den entsprechenden Auswerte-Prozeduren zugeführt um die gewünschten Informationen zu extrahieren (s. Abb. 3.3 (f) & Kap. 6).

### 3.3.2 (3D-)REMPI-Spektroskopie

Der Anwendungsbereich von Resonanzverstärkter-Mehrphotonen-Ionisations-Spektroskopie oder auch REMPI-Spektroskopie (engl.: *Resonance Enhanced Multiphoton Ionisation*) hat sich in den letzten Jahren stets erweitert. Einer der Gründe ist darin zu sehen, dass im Gegensatz zu Emissions-Techniken (z. B. LIF) der Vorteil besteht, dass 100% der Teilchen detektiert werden können. Über die Jahre sind neben NO zahlreiche REMPI-Prozesse für eine Reihe (interessanter) atomarer und molekularer Fragmente beschrieben worden (s. Tab. 3.1 aber auch  $\text{CH}_3/\text{CD}_3$  [50, 54–57],  $\text{NH}_3$  und dessen deuterierte Isomere [58]). Eine Kombination mit Massenspektrometrie (REMPI-TOF) ist ebenfalls möglich. Im Rahmen dieser Arbeit dient REMPI nicht nur zur zustandsselektiven Ionisation (Auswahl) von NO aus Photolyseprozessen. Die neue Technik der 3D-REMPI-Spektroskopie erweitert den Anwendungsbereich von REMPI in Kombination mit VMI in erheblichem Maße.

#### 3.3.2.1 REMPI

Bei der Durchführung von Ion-Imaging Experimenten erfolgt die Ionisation der Photolysefragmente über einen REMPI-Prozess [38, 59]. Dabei wird in einem ersten Schritt, durch Absorption von einem oder mehreren Photonen, zunächst ein resonanter Zwischenzustand bevölkert. Durch ein oder mehrere weitere Photonen, deren (Gesamt)Energie hoch genug ist um ins Ionisationskontinuum zu gelangen, wird ein Elektron entfernt und es entsteht ein Kation. Die Anzahl der jeweiligen Photonen wird als Ziffer vorangestellt. Das heißt, dass ein (2+1) REMPI-Prozess zwei Photonen zur Besetzung des angeregten Zwischenzustandes und ein weiteres zur Ionisation benötigt. In Abbildung 3.6(a) sind mögliche Ionisationskanäle dargestellt. Dadurch ist man in der Lage,



**Abb. 3.6:** (a) Darstellung verschiedener Mehrphotonen-Ionisationsprozesse: (i): (1+1) REMPI. (ii): (2+1) REMPI, die gestrichelte Linie markiert das benötigte virtuelle Niveau. (iii): nicht-resonante Mehrphotonenionisation. (b): Schematische Darstellung eines REMPI-Spektrums. Durch kontinuierliche Veränderung der Ionisationswellenlänge können die einzelnen (Rotations)Zustände abgefragt werden.

Fragmente aus der Photolyse zu detektieren, die in bestimmten Schwingungs- und Rotationszuständen vorliegen. Bei kontinuierlicher Veränderung der Ionisationswellenlänge kann ein entsprechendes rotationsaufgelöstes REMPI-Spektrum aufgezeichnet werden (s. Abb. 3.6 (b)). Die Intensität der Übergänge stellt dabei ein Maß für die Besetzungsverteilung dar und lässt Rückschlüsse auf die inneren Freiheitsgrade der untersuchten Photolysefragmente zu. Die spektrale Linienform der REMPI-Peaks wird durch die photolysebedingte Doppler-Verschiebung (s. Abb. 3.5) festgelegt. Das heißt, die Absorptionsfrequenz  $\omega$  im Laborkoordinatensystem ist bezüglich der Lage des molekulspezifischen Geschwindigkeitsvektors  $\vec{v}$  zum Wellenvektor  $\vec{k}$  des Nachweislasers mit Frequenz  $\omega_{Ph}$  auf

$$\omega = \omega_{Ph} - \vec{k} \cdot \vec{v} \quad (3.8)$$

festgelegt. Das Molekül absorbiert nur dann auf seiner Eigenfrequenz  $\omega_0$ , wenn  $\vec{k} \cdot \vec{v} = 0$  gilt. Das bedeutet, dass im gewählten Laborsystem  $\vec{k}$  senkrecht zu  $\vec{v}$  ausgerichtet ist und damit für den Geschwindigkeitsvektor  $\vec{v} = (v_x, 0, v_z)$  gelten muss. Aus der Parallelität zwischen  $\vec{k}$  und  $v_y$  lässt sich für das Produkt aus Wellen- und Geschwindigkeitsvektor

der Ausdruck

$$\vec{k} \cdot \vec{v} = \frac{\omega_{Ph} v_y}{c} \quad (3.9)$$

ableiten. Damit kann für die geschwindigkeitsabhängige Ionisationswellenlänge  $\lambda(v_y)$  folgender Ausdruck formuliert werden:

$$\lambda(v_y) = \lambda_0 \left[ 1 - \frac{v_y}{c} \right] \quad (3.10)$$

Bei Aufzeichnung der integralen Ionenintensität gehen die Informationen über die dreidimensionale Fragmentverteilung der Photolyseprodukte weitestgehend verloren<sup>4</sup>. Des Weiteren ist eine (eindeutige) Auswertung dieser 2D-Spektren in vielen Fällen nur bedingt möglich<sup>5</sup>. Dies führt zu der im nächsten Abschnitt beschriebenen 3D-REMPI-Spektroskopie, die durch eine Kombination von REMPI und Velocity-Map Ion-Imaging diese Nachteile überwindet.

### 3.3.2.2 3D-REMPI

Die Grundidee der dreidimensionalen REMPI-Spektroskopie [6, 7] beruht auf einer Kombination von REMPI- und VMI-Spektroskopie. Die aus VMI Experimenten gewonnenen Informationen über die dreidimensionale Fragmentverteilung werden um die Informationen aus den Besetzungsverteilungen der REMPI-Spektren ergänzt und verknüpft. Die Projektion  $I(r, \alpha, \lambda)$  der Ionen ist nunmehr eine Funktion von drei Variablen. Dabei sind  $r$  und  $\alpha$  die Polarkoordinaten der auftreffenden Ionen am Detektor (s. Abb. 3.3). Diese korrelieren mit den Geschwindigkeitskomponenten der Photolysefragmente in der  $yz$ -Ebene. Die Wellenlänge  $\lambda$  des Ionisationslasers repräsentiert die dritte Variable und stellt das Verbindungsglied zwischen konventionellen VMI und REMPI dar. Auf Grund der Doppler-Verschiebung werden, bei vernachlässigbarer Linienbreite des Abfragelasers, nur diejenigen Fragmente ionisiert, für die die Resonanzbedingung

---

<sup>4</sup>Bei genauer Kenntnis der Laserlinienbreite ist es möglich, aus der Linienform des Doppler-Profiles die Teilchengeschwindigkeit zu extrahieren. Allerdings ist dies in vielen Fällen mit weiteren Problemen behaftet (s. Text).

<sup>5</sup>So hat sich im Laufe der vielen Studien zur Photolyse von  $\text{NO}_2$  gezeigt, dass eine Interpretation der NO REMPI-Spektren zu uneinheitlichen und bisweilen zu falschen Ergebnissen führt, obwohl die experimentellen Daten korrekt waren (s. Kap. 9 und darin enthaltene Referenzen).



aus Gleichung 3.10 erfüllt ist. Das heißt, dass die Ionisationswellenlänge in direkter Beziehung mit der Geschwindigkeitskomponente  $v_y$  steht. Durch Winkel- beziehungsweise Radienintegration der Projektion  $I(r, \alpha, \lambda)$  können daraus die so genannten *Ion-Maps* erhalten werden [6].

$$I(r, \lambda) = \int_0^{2\pi} I(r, \alpha, \lambda) d\alpha \quad (3.11)$$

$$I(\alpha, \lambda) = \int_0^\infty I(r, \alpha, \lambda) dr \quad (3.12)$$

Die aus Gleichung 3.11 erhaltene Projektion wird forthin als  $r$ - $\lambda$ -, die aus Gleichung 3.12 als  $\alpha$ - $\lambda$ -Map bezeichnet.

In Abbildung 3.7 sind die Ion-Maps (mit infinitesimaler Laserlinienbreite) und ihre korrespondierenden Ion-Images für die drei Grenzwerte des Anisotropieparameters  $\beta$  dargestellt. Die in der Praxis endliche Linienbreite des Ionisationslasers kann durch Faltung mit der entsprechenden Linienform berücksichtigt werden. Eine Summation über die Spalten der jeweiligen Ion-Maps ergibt das konventionelle (2D)-REMPI-Spektrum. An dieser Stelle sei explizit auf die Tatsache hingewiesen, dass es sich bei den Ion-Maps  $I(r, \alpha)$  *nicht* um eine Polarkoordinatentransformation des *vollständigen* Ion-Images<sup>6</sup> handelt. Vielmehr werden für jede Wellenlänge  $\lambda$  die Teil-Images (vgl. Abb. 3.5 (links)) vom Detektor ausgelesen und daran die Transformation durchgeführt.

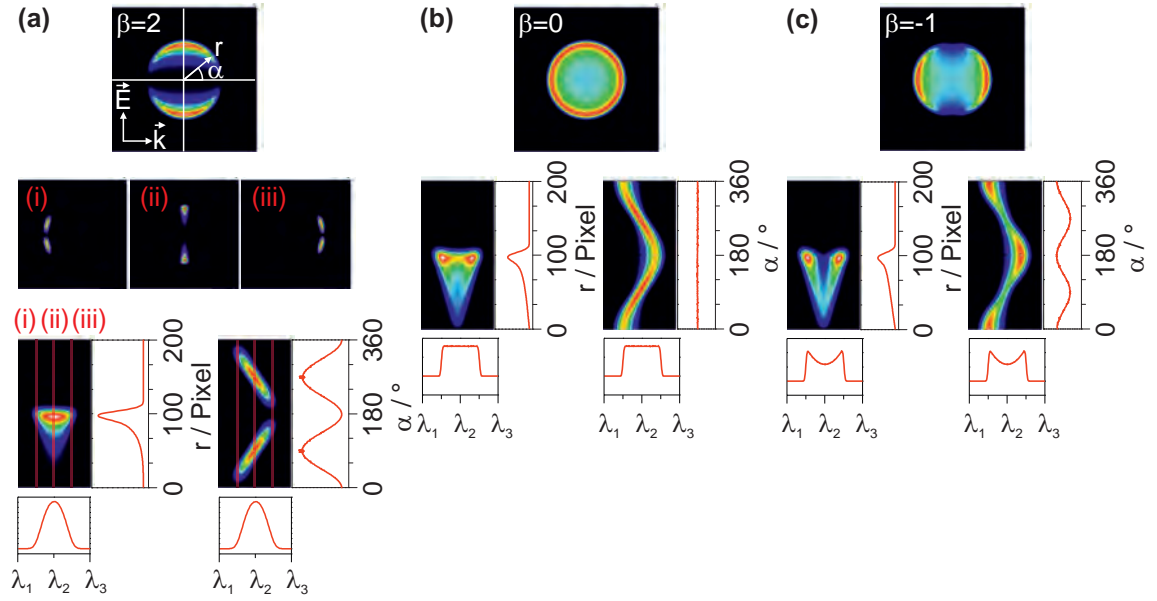
Auf Grund der Verschränkung der drei Variablen  $r$ ,  $\alpha$  und  $\lambda$  enthalten die drei Darstellungen  $I(r, \lambda)$ ,  $I(\alpha, \lambda)$  und  $I(r, \alpha)$  identische Informationen [6]. Die Aufnahme von 3D-REMPI-Spektren besitzt jedoch im Vergleich zu konventionellen VMI oder REMPI entscheidende Vorteile:

- Die Gesamtmesszeit entspricht der eines konventionellen REMPI-Spektrums.
- Selbst spektral stark überlappende Übergänge können eindeutig getrennt ausgewertet werden (s. z. B. Kap. 9).
- Man erhält zusammenhängende Daten über Geschwindigkeit, Anisotropie *und* Besetzungsverteilung der Fragmente.

---

<sup>6</sup>Ausgehend von  $I(r, \alpha, \lambda)$  können die Images  $I(r, \alpha)$  durch Wellenlängenintegration erhalten werden:

$$I(r, \alpha) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(r, \alpha, \lambda) d\lambda$$



**Abb. 3.7:** Schematische Darstellung der Ion-Maps und ihrer Längs- bzw. Querprofile im Vergleich zu ihren VMI Pendanten. Es sind Beispiele für alle drei Anisotropie-Grenzfälle  $\beta = 2, 0$  &  $-1$  gezeigt. (a): Die Ion-Maps entstehen durch sukzessiven Scan über das Doppler-Profil (vgl. Abb. 3.5) und anschließender Koordinatentransformation nach jedem Messpunkt. Ein Teil-Image (i)-(iii) wird durch je *eine* Spalte in den beiden Ion-Maps repräsentiert. (b)-(c): Ion-Maps für die Anisotropieparameter  $\beta = 0$  &  $-1$ . Die Linienformen lassen einen eindeutigen Rückschluss auf die Anisotropie zu.

- Da es sich lediglich um eine Koordinatentransformation der Teil-Images handelt, lässt sich diese Technik leicht in bestehende Messroutinen integrieren.

Die Analyse der Ion-Maps bezüglich der Geschwindigkeits- und Winkelverteilung  $I(v)$  und  $I(\theta)$  erfordert eine inverse Transformation ähnlich der Abel-Inversion zur Analyse von konventionellen Ion-Images (s. Kap. 6.2). Die generelle Verwendbarkeit und der erheblich höhere Informationsgewinn, der durch dieses Verfahren ermöglicht wird, wurde bereits in mehreren Arbeiten demonstriert [6, 7, 60].

## 4 Apparativer Aufbau

Die Qualität der Messergebnisse und die dafür benötigte Zeit steht und fällt nicht zuletzt mit den apparativen Gegebenheiten. Ein vorhandener Prototyp-Aufbau lieferte bereits zufriedenstellende Resultate (s. [6, 8, 18] und Kap. 10). Durch eine grundlegende Überarbeitung ist es möglich, den experimentellen Aufbau so zu optimieren, dass daraus eine wesentliche Verbesserung der Auflösung bei gleichzeitiger Verkürzung der benötigten Messzeit resultiert. Dieses Kernziel kann durch folgende Punkte realisiert werden.

**Vakuum-System** Durch Verbesserung des Vakuum-Rezipienten können Restgaseinflüsse auf die Messergebnisse unterbunden werden.

**Ionen-Optik** Ein überarbeitetes Design der Ionen abbildenden Optik führt zu einer höheren Auflösung der Fragmentverteilung am Detektor.

**Justage** Durch die Möglichkeit der optimalen Ausrichtung der Newtonsphäre auf das Detektorsystem kann dieses vollständig genutzt und die Gesamtauflösung maximiert werden.

**Optischer Aufbau** Ein stabilerer und bzgl. aller Komponenten abgestimmter optischer Strahlengang verkürzt Justagezeiten.

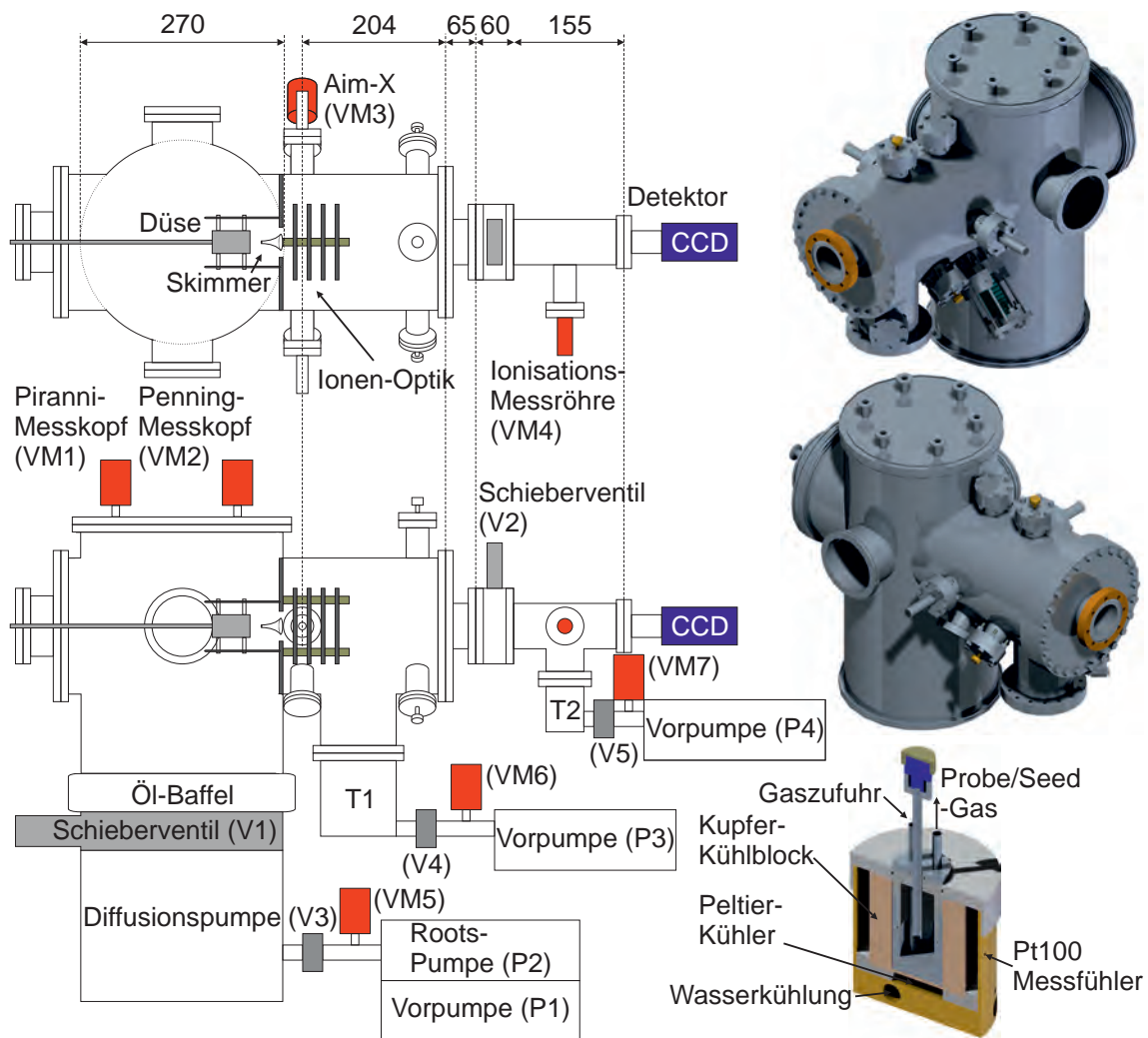
**Düsenausrichtung** Die Möglichkeit der exakten Ausrichtung der Düsen/Skimmer/-Ionen-Optik-Einheit erhöht den Signal-Output und beugt den negativen Auswirkungen eines evtl. „schiefen“ Molekularstrahls (z. B. Ensemble heißer Moleküle, siehe dazu Kap. 3.2) vor.

Die technische Umsetzung und die daraus resultierende Verbesserung dieser Punkte wird in den folgenden Abschnitten näher erläutert.

## 4.1 Vakuum-System & Probenzufuhr

Experimente mit Überschall-Düsenstrahlen können nur im Vakuum (unter kollisionsfreien Bedingungen) durchgeführt werden. Beim Bau der zweiten Geräte-Generation liegt deshalb ein besonderes Augenmerk auf den Vakuum-Rezipienten. Dieser wird so konstruiert, dass das zu erreichende Vakuum, auch und gerade während des Betriebes, möglichst gering gehalten werden kann.

Die wesentliche Verkürzung der TOF-Strecke ermöglicht es Ionen mit größerer kinetischer Energie bei kleiner Abzugsspannung (s. Abschnitt 4.2.2.3) zu detektieren. Abbildung 4.1 zeigt den schematischen Aufbau des Vakuum-Systems. Eine hochpräzise Fertigung der Einzelteile (insbesondere die für den optischen Strahlengang erforderlichen Eintrittsflansche) [61] verkürzt die Justagezeiten erheblich. Die drei zylindrischen Kammern des VMI-Aufbaus, im Folgenden als Quellkammer, TOF-Rohr und Detektorkammer bezeichnet, bilden die Hauptkompartments des Aufbaus. Die beiden ersten sind durch einen Skimmer (Nickel,  $\varnothing 2$  mm; Beamdynamics) voneinander getrennt. Die Vakuumkammern werden durch ein umfangreiches Pumpensystem evakuiert. Das Vakuumsystem der Quellkammer besteht aus einer Vorpumpe (P1; Drehschieberpumpe EM240, Edwards), einer Wälzkolbenpumpe (P2; Mechanical Booster EH250, Edwards) und einer Öldiffusionspumpe (DI 3000, Edwards). Zum Schutz der Diffusionspumpe, bei eventuellen Gaseinbrüchen in der Kammer, kann diese durch ein druckluftbetriebenes Schieberventil (V1; DN250 ISO-K, VAT) abgetrennt werden. Das kombinierte Pumpensystem P1-P2 ist ebenfalls durch ein Federbalgventil (V3; PV25PKS, Edwards) separierbar. Um das Innere der Kammer und die Düse möglichst ölfrei zu halten, ist zwischen Schieberventil und Quellkammer eine wassergekühlte Schalendampfsperre (DN250 ISO-K, Leybold) montiert. Das ohne Gaseintrag in dieser Kammer zu erreichende Vakuum beträgt  $p \approx 10^{-7}$  mbar. Der Druck in der TOF-Strecke wird durch zwei Turbomolekularpumpen (T1; EXT 255H, Edwards) unterhalb der Ionen-Optik im TOF-Rohr und (T2; EXT 70H, Edwards) in der Detektorkammer (übernommen aus [18]) mit den jeweiligen Vorpumpen (P3; Drehschieberpumpe RV5, Edwards und P4; TRIVAC D40B, Leybold) bestimmt. Da das Detektorsystem (s. Abschnitt 4.3 in diesem Kapitel) empfindlich gegenüber Sauerstoff ist, kann dieses durch ein Schieber-



**Abb. 4.1:** Schematischer Aufbau des Vakuum-Rezipienten & 3D-Modell (maßstabsgetreu) der neu konstruierten Apparatur-Teile. Die Detektorkammer wurde aus [18] übernommen. Die Aufgabe und Funktion aller nicht-Vakuumbauteile wird in den folgenden Abschnitten erläutert.

ventil (V2; GVC O25 P, Edwards) vom Rest der Apparatur isoliert werden. Auch in diesem Fall sind zum Schutz der Apparatur beide Pumpensysteme über Federbalgventile (V4 & V5; PV25PKS, Edwards) vom Rest des Vakuumsystems abtrennbar. Die Steuerung der Turbomolekularpumpen erfolgt über zwei separate Controller (EXT, Edwards). So lässt sich im TOF-Rohr und Detektorkammer ein Enddruck von  $p \approx 5 \cdot 10^{-8}$  mbar erzielen. Der gesamte Aufbau sowie jede Vorpumpe wird ständig

durch Vakuum-Messröhren überwacht (Quellkammer: Piranni (VM1; APG-M, Edwards), Penning (VM2; AIM-S, Edwards, optional); TOF-Rohr: AIM-X (VM3; Edwards, optional); Detektorkammer: Ion-Gauge (VM4; Edwards, optional); Vorpumpen (P1/P2, P3 und P4; jeweils eine Piranni Messröhre (APG-M, Edwards)). Die Daten werden in zwei separaten Active Gauge Controllern (Edwards) erfasst und an eine, in einer Vorgängerarbeit [6] entwickelte Apparatursteuerung übergeben, die neben den Drücken auch den Kühlwasserdurchfluss (Öldiffusionspumpe, Dampfsperre, Turbomolekularpumpen) und eventuelle Leckagen (Feuchtigkeitssensor) sowie die Temperatur der Öldiffusionspumpe überwacht (s. Kap. 5.1). Bei Havarien können so durch auslösen einzelner Druckluftventile und abschalten von Pumpen die betroffenen Bereiche isoliert werden ohne das gesamte Vakuumsystem zu belüften.

Der Überschall-Düsenstrahl wird durch eine gepulste Düse (Generale Valve No. 9, Parker) mit einem Düsendurchmesser von 0,5 mm erzeugt und über einen Controller (IOTA ONE<sup>®</sup>, Parker) gesteuert (z. B. Pulslänge). Über eine Edelstahlzuleitung ist die Düse mit dem davorliegenden Ofen thermisch verbunden, der das Sublimieren fester Proben und das Heizen der Düse ermöglicht. Die Temperatur wird über ein am Ofen angebrachtes Thermoelement bestimmt und kann durch ein Kontrollgerät (PMV Instrumentation) eingestellt werden. Die Düse selber ist auf vier Edelstahlstiften in  $x$ -Richtung verschiebbar gehalten, so dass Düse-Skimmer Abstände zwischen 0,5–5 cm (Optimum: 3 – 3,5 cm) eingestellt werden können. Die Zuführung gasförmiger Proben erfolgt von außerhalb über Edelstahlrohre, entweder aus einer Gasflasche (mit fertigem Proben/Seed-Gas Gemisch) oder durch ein separates Gefäß für flüssige Analyten (s. Abb. 4.1 (unten rechts); Konstruktionspläne s. Anhang A.1.2, Fertigung: [61]). In einem gasdichten ( $p \leq 5$  bar) Behälter aus Edelstahl und Teflon wird die Probe vorgelegt und durch thermischen Kontakt zu einem Kupferblock gekühlt. Durch direktes Einleiten des Seed-Gases in die Probe können Moleküle in die Gasphase überführt und dem Experiment zugeführt werden. Die Temperaturkontrolle erfolgt durch die Kombination aus Pt100-Messfühler, Controller und wassergekühltem Peltier-Kühler [62] und ermöglicht Temperaturen zwischen  $-12^{\circ}\text{C}$  und Raumtemperatur. Sie dient dazu, die Probenkonzentration über deren Dampfdruck einzustellen und / oder eine thermische

Zersetzung (s. Kap. 10) zu verhindern.

## 4.2 Ionen-Optik

Seit den Anfängen des Ion-Imaging kommt der Wahl und dem Design der abbildenden Ionen-Optik eine entscheidende Bedeutung zu. Während Chandler et al. [4] durch die von ihnen verwendete Wiley-McLaren Optik [23], die auf Massen- (d. h., Flugzeit) und nicht auf ortsselektive Geschwindigkeitsseparation hin optimiert ist, unscharfe Abbildungen der dreidimensionalen Fragmentverteilung erhielten, konnte durch die Einführung von Velocity-Mapping Optiken [5] dieses anfängliche Problem eliminiert werden. Die Verwendung einer weiteren Linse [63] erhöhte zudem die zu erzielende Auflösung durch die Möglichkeit der Vergrößerung des Bildes.

Eines der Hauptziele dieser Arbeit ist die Verbesserung des in der Prototyp-Apparatur [8] verwendeten Elektrodensatzes, welcher in Anlehnung an den in [64] publizierten konstruiert wurde. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf den folgenden Punkten:

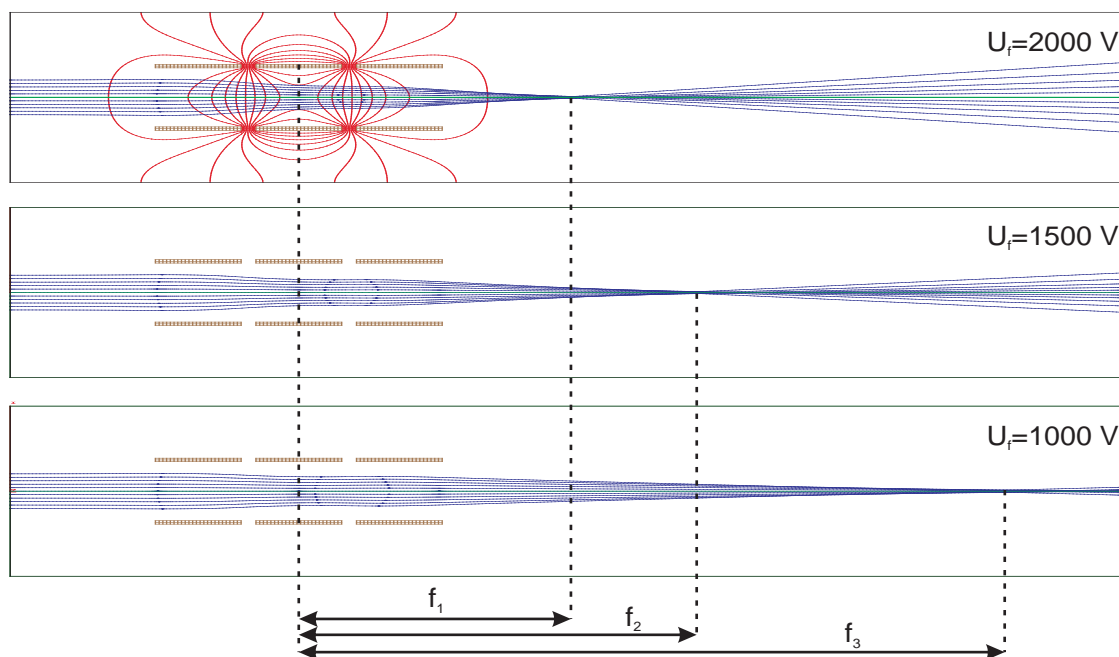
1. Optimierung des elektrostatischen Feldes zur Verbesserung der Abbildungseigenschaften.
2. Möglichkeit der Justierung der gesamten Einheit aus Düse, Skimmer und Ionen-Optik im laufenden Betrieb zur maximalen Ausnutzung der Detektorfläche ohne Beeinträchtigung weiterer Parameter wie dem Kreuzungspunkt zwischen Laser und Molekularstrahl, Spannungsverhältnisse der einzelnen Elektroden, etc..
3. Vergrößerung des dynamischen Bereiches zur Ausnutzung eines möglichst großen Geschwindigkeitsbereichs.
4. Optimale Anpassung an den neu konstruierten Vakuum-Rezipienten.

### 4.2.1 Grundlagen

Zum genaueren Verständnis für die allgemeine Funktionsweise Ionen abbildender elektrostatischer Linsen sollen zunächst ihre grundlegendsten Eigenschaften erläutert werden.

#### 4.2.1.1 Elektrostatische Einzellinsen

Elektrostatische Einzellinsen sind die einfachsten fokussierenden Ionen-Optiken (s. Abb. 4.2). Sie bestehen aus drei Rohrelektroden, wobei die beiden äußeren gleiches Potential besitzen (üblicherweise Erdpotential). Die Krümmung des so gewonnenen elektrostatischen Feldes sorgt für die Fokussierung der Ionen. Die Brechungseigenschaften der Linse werden bei gegebener Linsen-Geometrie nur von der Fokussierungsspannung  $U_f$  der mittleren Elektrode bestimmt. Bei Ionen gleicher Anfangsenergie  $E$  und identischem  $m/z$  Verhältnis ( $m$  = Ladung,  $z$  = Ladungszahl) wird die Brennweite der Linse durch Erhöhung der Spannung  $U_f$  verkürzt. Im Gegensatz zu ihren optischen Verwandten ist die Brennweite somit leicht zu variieren.



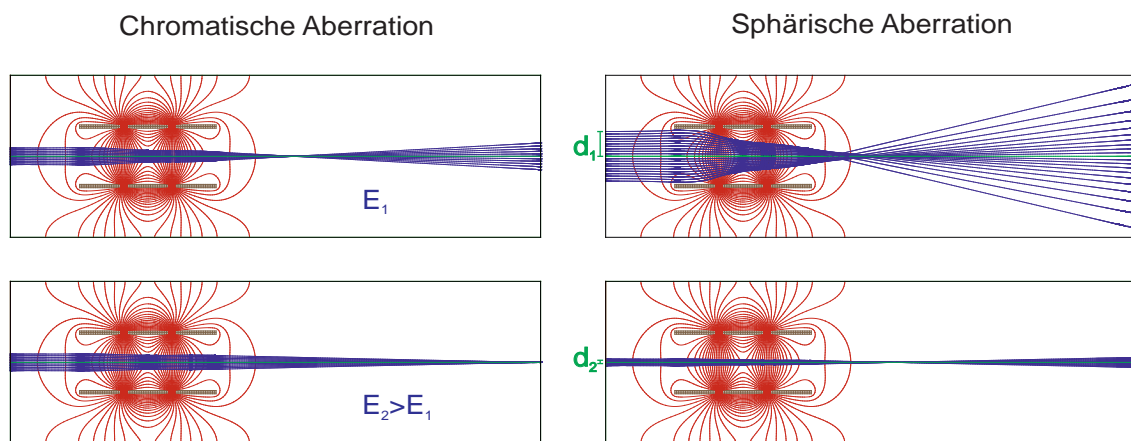
**Abb. 4.2:** Abbildungseigenschaften einer elektrostatischen Einzellinse für verschiedene Fokussierungsspannungen  $U_f$ . Die Brennweite  $f_i$  nimmt mit steigender Potentialdifferenz bei konstantem  $m/z$  Verhältnis ab.



### 4.2.1.2 Linsenfehler

Bei Abbildungen mit elektrostatischen Linsen können, equivalent zu ihren optischen Verwandten, Linsenfehler auftreten. Neben den hier diskutierten chromatischen und sphärischen Aberrationen existieren noch weitere Abbildungsfehler (z.B. Koma), jedoch sind diese weniger bedeutend, da sie durch sorgfältige Justage bzw. Konstruktion leicht vollständig vermieden werden können.

*Chromatische Aberration* äußert sich darin, dass bei festgelegter Brechkraft der elektrostatischen Einzellinse Ionenstrahlen mit geringerer Anfangsenergie ( $E$ ) stärker gebrochen werden. Dadurch entsteht ein unscharfes Bild der Ionen, die mit unterschiedlicher Energie in die Linse eintreten (s. Abb. 4.3 (links)). Der Fokus niederenergetischer Teilchen liegt vor denen mit hoher Energie. Ein weiterer Abbildungsfehler ist auf *sphärische Aberration* zurückzuführen. Ionenstrahlen mit geringem Durchmesser können wesentlich schärfer fokussiert werden als ein Strahl, der den Querschnitt der Linse ausfüllt (s. Abb. 4.3 (rechts)). Die Ursache hierfür liegt in der deutlich schwächeren Krümmung der Potentiallinien in der Nähe der optischen Achse. Der Brennpunkt ist somit vom Abstand  $d$  des jeweiligen Ions von der optischen Achse abhängig und nimmt mit stei-



**Abb. 4.3:** Linsenfehler einer elektrostatischen Einzellinse mit konstanter Spannung  $U_f$ .

**Chromatische Aberration:** Bei höherenergetischen Teilchen mit gleichem  $m/z$  verschiebt sich der Fokus zu größeren Abständen.

**Sphärische Aberration:** Ionenstrahlen geringeren Durchmessers  $d$  können schärfer fokussiert werden.

gendem Wert stark ab.

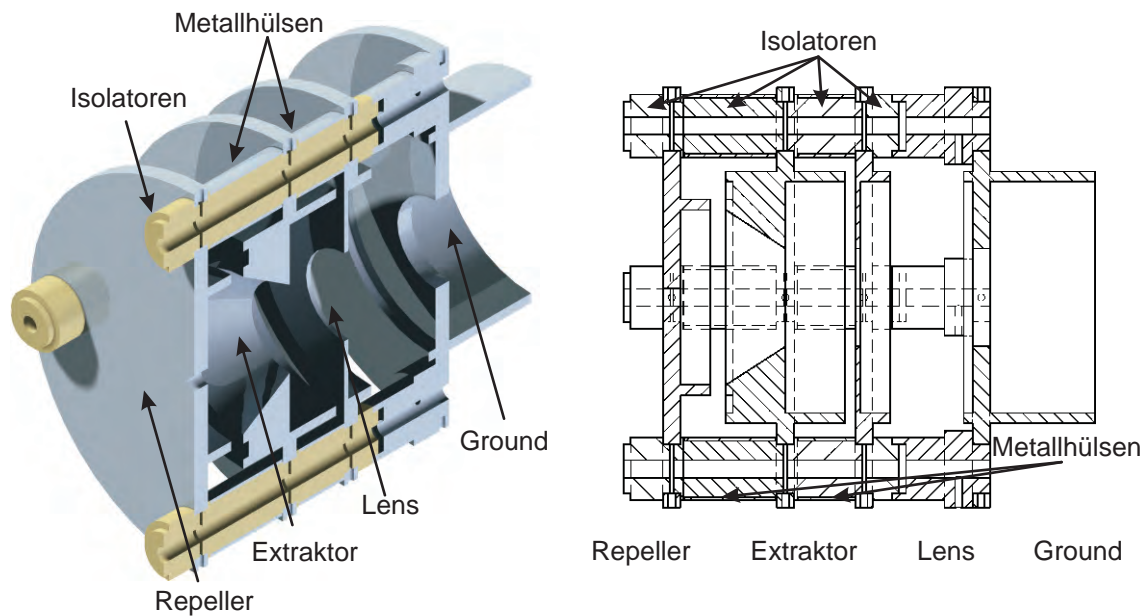
## 4.2.2 Design, Simulation & Eigenschaften des VMI Elektrodensatzes

Bei der Konstruktion des VMI-Elektrodensatzes ist es wesentlich, die beschriebenen Linsenfehler auszuschließen. Es zeigte sich bereits früher, dass diese nicht vollständig vermieden werden können [65]. Ihre Einflüsse sind aber weitestgehend minimierbar. Dazu sollten die Feldlinien im abzubildenden Bereich möglichst parallel zueinander und senkrecht bezüglich der Abzugsrichtung der Ionen stehen. Um dieses Ziel zu erreichen, sind ausgedehnte Simulationen erforderlich, die letztendlich in dem hier präsentierten Optik-Design konvergieren.

### 4.2.2.1 Design der Ionen-Optik

Beim Design einer VMI Ionen-Optik sind zwei Dinge von entscheidender Bedeutung. Erstens, die „Zusammenführung“ der Ionen mit gleichem Geschwindigkeitsvektor  $\vec{v}$  am Detektor, die durch den endlichen Überlapp zwischen Photolyselaser und Molekularstrahl an unterschiedlichen Orten gebildet werden (dies entspricht im Prinzip der Bildung der eigentlichen Newtonsphäre; s. Kap. 3.3). Zweitens, die scharfe Abbildung der Newtonsphäre auf den Detektor für möglichst alle Radian des Images. Dazu werden Simulationen mit Hilfe des SIMION Programmpakets [66] durchgeführt. Die benötigten geometrischen Daten der Elektroden können direkt aus dem für die Konstruktion verwendeten CAD Programm [67] übernommen werden. Dadurch ist sichergestellt, dass zum einen die tatsächliche Konstruktion mit der Simulation identisch ist, und zum anderen eventuellen Einflüssen der Vakuumkammer auf die Abbildungseigenschaften sehr leicht Rechnung getragen werden kann. In Abbildung 4.4 ist das verbesserte Design dargestellt (detaillierte Konstruktionszeichnungen s. Anhang A.1.1.1).

Die Ionen-Optik besteht aus vier rotationssymmetrischen Edelstahl Elektroden, die auf vier Edelstahlstiften gehalten sind. Um definierte Abstände zwischen den einzelnen Platten einzustellen und eine maximale Betriebsspannung von bis zu 10 kV ohne Überschlüge zwischen den Elektroden zu gewährleisten, sind diese durch Isolatoren



**Abb. 4.4:** Design des optimierten Velocity-Mapping Elektrodensatzes [61]. Die links dargestellte 3D-Abbildung kann zu Simulationszwecken direkt in SIMION [66] übernommen werden.

aus PEEK (Polyaryletherketon, Durchschlagsfestigkeit:  $> 15 \text{ kV mm}^{-1}$ ) voneinander getrennt. Um dem Aufbau von Oberflächenladungen auf den Kunststoffteilen entgegen zu wirken, werden zusätzliche Metallhülsen verwendet (zwischen Repeller & Extraktor bzw. Extraktor & Lens), welche elektrisch leitend mit der jeweils vorderen Elektrode (Repeller bzw. Extraktor) verbunden sind [61]. Die jeweiligen Potentiale werden, ausgehend von einer Konstant-Hochspannungsquelle (UltraVolt 10A24-P15-STD), durch einen regelbaren elektrischen Spannungsteiler [62] festgelegt.

#### 4.2.2.2 Simulation

Wie bereits erwähnt, können mit Hilfe des Programmpakets SIMION die elektrischen Felder von Elektroden-Anordnungen beliebiger Geometrien und Spannungen berechnet werden. Das elektrostatische Potential (in Volt) an jedem Punkt der Ionen-Optik kann aus der Lösung der *Laplace*-Gleichung (s. Gl. 4.1-4.3) mit den jeweiligen Elektroden

als Randbedingungen erhalten werden.

$$\nabla^2 V = 0 \quad (4.1)$$

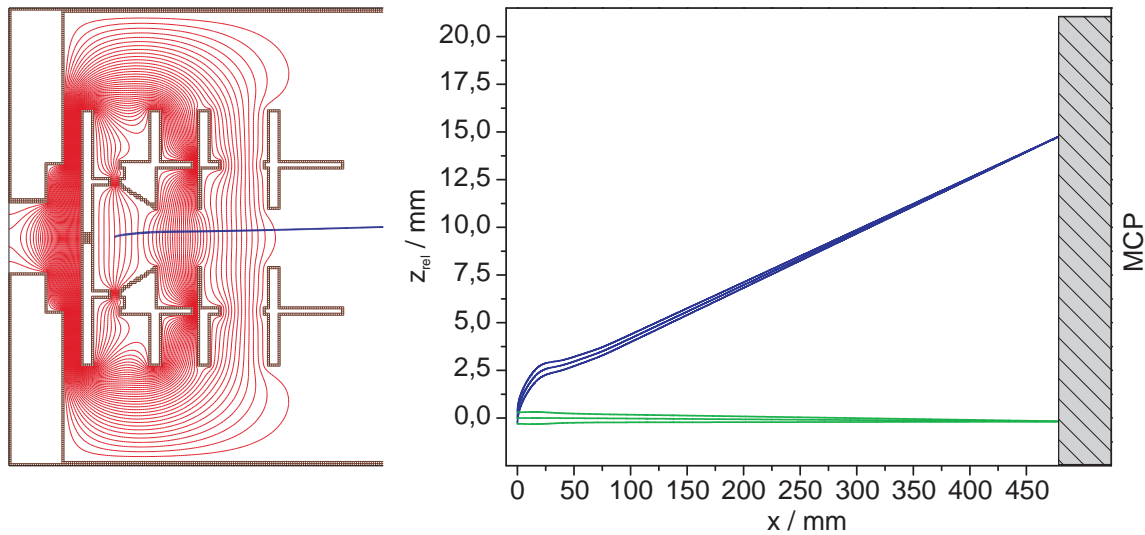
$$\nabla V = \frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial z} = E \quad (4.2)$$

$$\nabla^2 V = \nabla E = \frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\partial E_y}{\partial y} + \frac{\partial E_z}{\partial z} = 0 \quad (4.3)$$

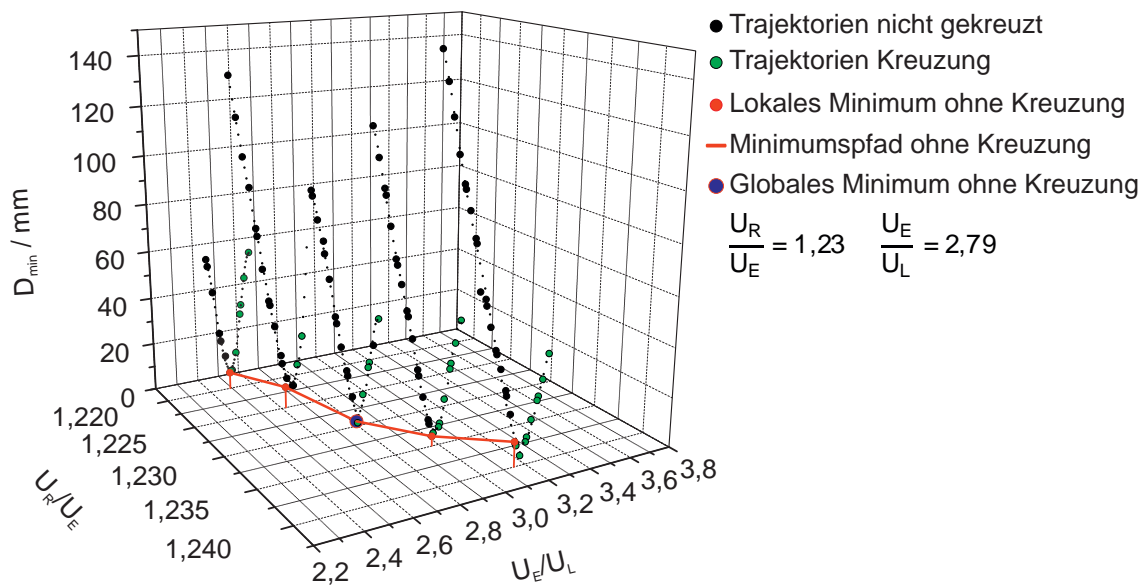
$x, y, z$  stellen die jeweiligen Koordinatenpunkte und  $E$  das elektrische Feld dar. Dabei gilt die Einschränkung, dass Raumladungseffekte nicht berücksichtigt werden. Gleichzeitig finden *Dirichlet*-Randbedingungen Verwendung. Das bedeutet, innerhalb der Elektroden ist das Feld konstant (vgl. Faraday Käfig). Die Laplace-Gleichung definiert somit das elektrostatische Potential  $V(x, y, z)$  an jedem Punkt  $\{x, y, z\}$  im Raum bezüglich der Potentiale der ihn umgebenden Nachbarn. Obwohl Raumladungseffekte damit nicht erfasst werden können (dazu wäre die Lösung der Poisson-Gleichung  $\nabla^2 V = -\rho/e$  mit  $\rho$  = Ladungsdichte und  $e$  = Elementarladung erforderlich), bietet das Programmpaket verschiedene Methoden zur Einbeziehung von Raumladungen und Partikelabstoßung an, die an dieser Stelle aber nicht näher erläutert werden sollen. Ausgehend davon können die Bewegungstrajektorien für Teilchen mit beliebiger Ladung  $q$ , Masse  $m$ , Geschwindigkeitsvektor  $\vec{v}$  und Entstehungsort  $\{x_0, y_0, z_0\}$  unter dem Einfluss dieses elektrostatischen Feldes berechnet werden. Die Optimierung der Spannungsverhältnisse zwischen Repeller und Extraktor  $U_R/U_E$  beziehungsweise zwischen Extraktor und Lens  $U_E/U_L$ , die die Abbildungseigenschaften bestimmen, erfolgt dabei iterativ bis zum Erreichen eines festgelegten Optimums. Im Fall der hier präsentierten Optik wird als Güteparameter der maximale Ionen-Abstand  $D_{max}$  am Detektor gewählt. Dazu werden drei Ionen ( $\text{NO}^+$  als Modellsystem) mit identischem Geschwindigkeitsvektor  $\vec{v}$  ( $v_x = v_y = 0 \text{ m s}^{-1}$ ,  $v_z = 2000 \text{ m s}^{-1}$ ) aber unterschiedlichem Ursprung gleichzeitig abgebildet. Als Nebenbedingung soll gelten, dass sich die Einzeltrajektorien während der Flugphase nicht kreuzen dürfen. Damit ist sichergestellt, dass der Minimalwert von  $D_{min}$  mit dem Fokus der Abbildung gleichgesetzt werden kann. Der Startpunkt des ersten Ions ist der ideale Kreuzungspunkt zwischen Laser und Molekularstrahl. Die beiden anderen Ionen sind um jeweils 0,3 mm in  $+z$  bzw.  $-z$  Richtung versetzt. Der Abstand in  $x$ -Richtung bis zum Erreichen des Detektors beträgt 484 mm. Allgemein

sind die ermittelten Teilverhältnisse sehr stark von der TOF-Strecke abhängig. Eine Änderung von nur 1 mm führt schon zu erheblichen Abweichungen ( $> 10\%$ ). Das bedeutet, dass eine (einmalige) Nachoptimierung der Spannungen im laufenden Betrieb vorgenommen werden muss (s. Kap. 8), wobei die theoretisch ermittelten Werte als sehr gute Startparameter dienen. Die Repeller-Spannung  $U_R$  wird auf 2000 V konstant gehalten. Die Genauigkeit mit der SIMION die Berechnung der Potentiale durchführt, ist durch das Konvergenzkriterium bei der iterativen Lösung der Laplace-Gleichung bestimmt und wurde auf  $\Delta V = 10^{-6}$  V festgelegt.

Auf diese Weise können iterativ die optimalen Spannungsverhältnisse von  $U_R/U_E = 1,23$  und  $U_E/U_L = 2,79$  mit einem minimalen Ionen-Abstand von  $D_{max} = 2\text{ }\mu\text{m}$  ermittelt werden. Bezieht man in die Überlegungen mit ein, dass der MCP-Kanal Abstand  $\approx 20\text{ }\mu\text{m}$  beträgt (s. Abschnitt 4.3), ist die radiale Auflösung der Velocity-Mapping-Optik unter den gegebenen Bedingungen um den Faktor 10 größer als die des MCPs. In Abbildung 4.5 sind die Äquipotentiallinien des optimierten Elektrodensatzes und Bewegungstrajektorien verschiedener  $\text{NO}^+$  Ionen dargestellt. Interessant ist, dass es



**Abb. 4.5:** Äquipotentiallinien-Verlauf des optimierten Elektrodensatzes und Trajektorien für  $\text{NO}^+$  Ionen mit  $v = 2000\text{ m s}^{-1}$ , für  $U_R = 2000\text{ V}$ . Die durch die blauen Linien dargestellten Ionen besitzen nur Geschwindigkeiten in  $z$ -Richtung, während die grünen nur in  $x$ -Richtung fliegen. Das ideale Spannungs-Teilverhältniss beträgt:  $U_R/U_E = 1,23$  &  $U_E/U_L = 2,79$ .



**Abb. 4.6:** Abhängigkeit des minimalen Ionen-Abstandes von den Spannungsteilerverhältnissen  $U_R/U_E$  &  $U_E/U_L$ . Es existiert nur ein globales Minimum (blau) für das alle Bedingungen erfüllt sind. Die roten Punkte bezeichnen lokale Minima, bei denen die Nebenbedingung der nicht kreuzenden Trajektorien eingehalten werden kann.

zwar für jedes Verhältnis  $U_R/U_E$  einen zugehörigen Wert  $U_E/U_L$  gibt, bei dem  $D_{min}$  minimal ist, aber insgesamt nur *ein* eindeutiges globales Minimum existiert. Die lokalen Minima erfüllen dazu nicht zwingender Weise die Nebenbedingung der nicht kreuzenden Trajektorien (s. Abb. 4.6 bzw. Tab. A.1). Das bedeutet abschließend, dass jeder nach der hier präsentierten Designvorlage konstruierte Elektrodensatz durch ein eindeutiges Spannungsteilerverhältnis charakterisiert werden kann.

#### 4.2.2.3 Eigenschaften & Grenzen der Ionen-Optik

Die Eigenschaften der Ionen-Optik wirken sich bestimmend auf die Eignung des vorgestellten Designs zum Velocity-Mapping aus. Das erste, durch Simulationen belegte Charakteristikum ist, dass der Abstand der Teilchen vom idealen Mittelpunkt des Detektors nicht von deren Masse  $m$  bzw. deren Ladung  $q$  abhängt. Einzig allein der Geschwindigkeitsvektor  $\vec{v}$  (d. h., die Geschwindigkeit der Teilchen, die aus der Photo-

lyse resultiert) ist für den Radius des späteren Ion-Images verantwortlich.

Dies ergibt sich aus folgendem Zusammenhang. Die auf ein Ion im homogenen elektrischen Feld  $\vec{E}$  wirkende Kraft  $\vec{F}$  wird beschrieben durch:

$$\vec{F} = \vec{E} \cdot q \quad (4.4)$$

Im gewählten Koordinatensystem (s. Abb. 3.4) folgt:

$$\begin{pmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \cdot q = \begin{pmatrix} F_x \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

Das heißt, dass nur die  $x$ -Komponente des Geschwindigkeitsvektors der Teilchen durch die beschleunigende Coulomb-Kraft beeinflusst wird. Diese Tatsache hat jedoch keine direkte Auswirkung auf das Messergebnis, da durch die Projektion auf die  $y/z$ -Ebene des Detektors die dadurch entstehende Verzerrung der  $x$ -Komponente des Geschwindigkeitsvektors (pancakeing) nicht berücksichtigt wird. Diese für ein homogenes elektrostatisches Feld geltenden Überlegungen können in einem zweiten Schritt auf den VMI Elektrodensatz übertragen werden. Für den Fall einer ideal gebildeten Newtonkugel (d. h., alle Ionen werden im Zentrum zwischen Repeller und Extraktor gebildet) und abgeschalteter Lens-Elektrode kann das einfache Modell übernommen werden. Die Velocity-Mapping Eigenschaften werden dadurch erreicht, dass Ionen, die nicht im „Zentrum“ entstanden sind, durch eine ortsabhängige Kraft  $\vec{F}(\vec{O})$  abgelenkt werden und sich eine „ideale“ Newtonkugel bildet. Das heißt:

$$F(\vec{O}) = \begin{pmatrix} E_x(\vec{O}) \\ E_y(\vec{O}) \\ E_z(\vec{O}) \end{pmatrix} \cdot q = \begin{pmatrix} F_x(\vec{O}) \\ F_y(\vec{O}) \\ F_z(\vec{O}) \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

Gleichung 4.5 stellt nunmehr unter der Bedingung  $\vec{O} = (x, 0, 0)$  einen Sonderfall da. Das nachgeschaltete System aus Extraktor-, Lens- und Ground-Elektrode wirkt nun radialsymmetrisch (bzgl.  $x$ -Achse) auf die gebildete Ionenwolke (die jetzt tatsächlich *genau einen* Mittelpunkt besitzt) und bewerkstelligt eine entsprechende Vergrößerung. Zusammen mit der Größe des Detektors ( $\varnothing = 42 \text{ mm}$ ) und der Länge der TOF-Strecke

ergibt sich damit auch der maximale dynamische Bereich des Aufbaus. So können innerhalb der Spezifikationen (d. h.,  $U_R^{max} = 10 \text{ kV}$ ) Teilchen bis zu einer maximalen Geschwindigkeit von  $v^{max} = 38919 \text{ m s}^{-1}$  (dies entspricht einem Wasserstoffatom mit einer kinetischen Energie von  $E_{kin}^{max} = 15,7 \text{ eV}$ ) abgebildet werden.

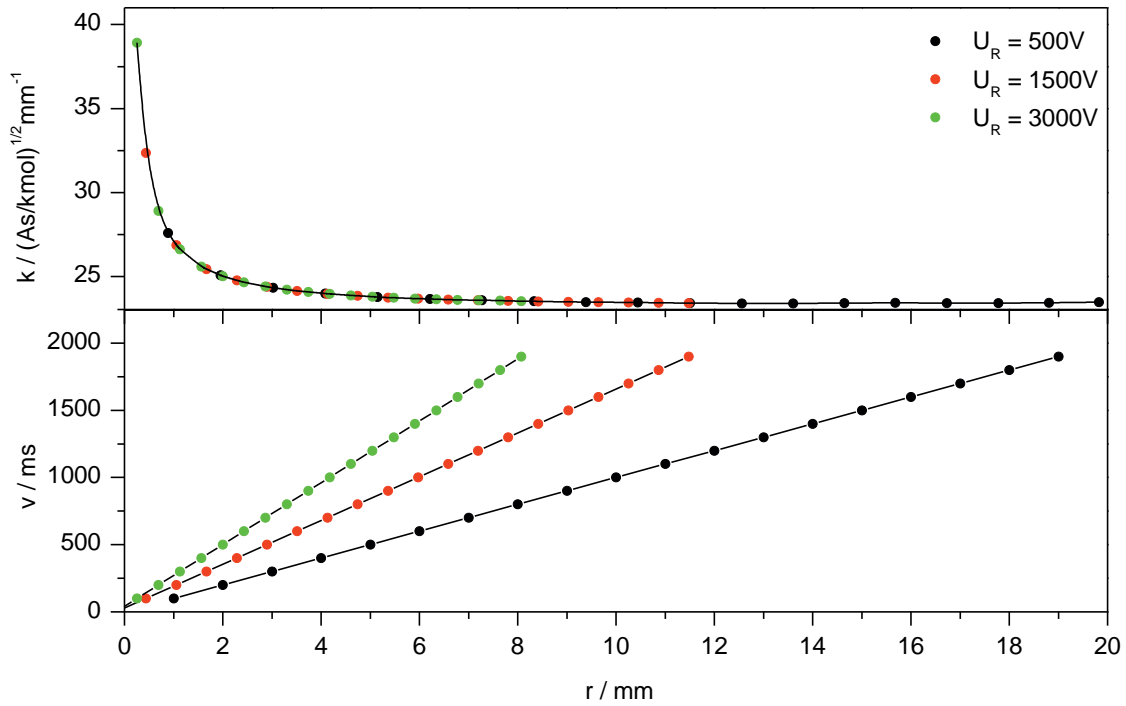
Die entscheidende Fähigkeit des Elektrodensatzes, Ionen mit gleichem Geschwindigkeitsvektor aber unterschiedlichen Ursprungsorten auf den gleichem Punkt abzubilden, lässt sich am Besten dadurch beschreiben, wie groß der Durchmesser  $d$  des Ionisationsvolumens gewählt werden kann, bis der minimale Abstand  $D_{min}$  der Teilchen den vom MCP vorgegebenen Grenzwert von  $20 \mu\text{m}$  überschreitet, das heißt, die Abbildungseigenschaften des Elektrodensatzes bestimmend für die Geschwindigkeitsauflösung werden. Die Simulationen ergeben, dass erst ab einem Durchmesser von  $d > 12 \text{ mm}$  die sphärische Aberration (vgl. dazu Abb. 4.3) überwiegt und zu einer Überschreitung des Grenzwertes führt. In der Praxis sollte das Ionisationsvolumen also einen kleineren Durchmesser als  $12 \text{ mm}$  besitzen, was sich durch geeignete Fokussierung des verwendeten Lasers leicht realisieren lässt. Die chromatische Aberration kann auf vergleichbare Weise erfasst werden. Der Vergleich der in Abbildung 4.5 gezeigten blauen und grünen Trajektorien zeigt, dass das Verhältnis der Ionenabstände auf  $7,5$  ansteigt. Das bedeutet, dass der Abstand der Teilchen, die direkt auf den Detektor zufliegen mit etwa  $15 \mu\text{m}$  zwar erheblich zunimmt, aber dennoch unterhalb des MCP-Kanal Abstands liegt. Der hier entstehende Unschärfe-Fehler des radialen Auflösungsvermögens zeigt in der Praxis somit keinerlei Auswirkungen auf die Qualität der Ion-Images und ist damit vernachlässigbar.

Eine andere Eigenschaft der Ionen-Optiken, des in [64] publizierten Typs, ist aber durchaus relevant, nämlich der generelle Zusammenhang zwischen Radius  $r$  der Teilchen im Bild und deren Geschwindigkeit  $v$ . Für die Geschwindigkeit der Ionen wird die Beziehung

$$v = k \sqrt{\frac{z U_R}{M}} r \quad (4.7)$$

mit  $U_R$ , als die am Repeller angelegte Spannung,  $z$  die Ladungszahl des Teilchen,  $M$  dessen molaren Masse und  $k$  als gerätespezifische Proportionalitätskonstante angenommen. Dies setzt voraus, dass  $k$  eine für alle Radien  $r$  des Bildes konstante Größe





**Abb. 4.7:** Radien-Geschwindigkeits-Kalibrierung aus Simulation. Der lineare Ansatz nach Gleichung 4.7 führt bei kleinen Radien zu erheblichen Abweichungen. Die Abweichungen der linearen Kalibrierkonstante  $k$  ist dabei unabhängig von der angelegten Beschleunigungsspannung  $U_R$ .

darstellt. Abbildung 4.7 zeigt jedoch eindeutig, dass dies nicht der Fall ist. Diese Charakteristik wurde bis dato noch nicht erfasst, da sie aus der direkten Auftragung von Geschwindigkeit gegen Radius (s. Abb. 4.7 (oben)) nur sehr schwer ersichtlich ist. Gerade für kleine Radien  $r$  kann  $k$  nicht mehr als konstant angenommen werden. Der Verlauf ist jedoch unabhängig von der angelegten Abzugsspannung  $U_R$  (s. Abb. 4.7 (rechts)), so dass dieser generellen Eigenschaft von VMI Ionen-Optiken leicht Rechnung getragen werden kann. In Kapitel 8.4 wird ein exponentielles Modell vorgeschlagen, dass eine sinnvolle Beziehung zwischen Geschwindigkeit und Image-Radius für alle möglichen Wertebereiche ergibt. Gleichzeitig wird sich zeigen, dass bei der Aufnahme konventioneller Ion-Images der lineare Ansatz Verwendung finden kann. Bei der Auswertung von 3D-REMPI-Spektren ist dieser Punkt auf Grund des Auftretens eines breiten Spektrums von unterschiedlichsten Radien aber durchaus zu berücksichtigen, da hier auch

kleine Radien von Relevanz sind.

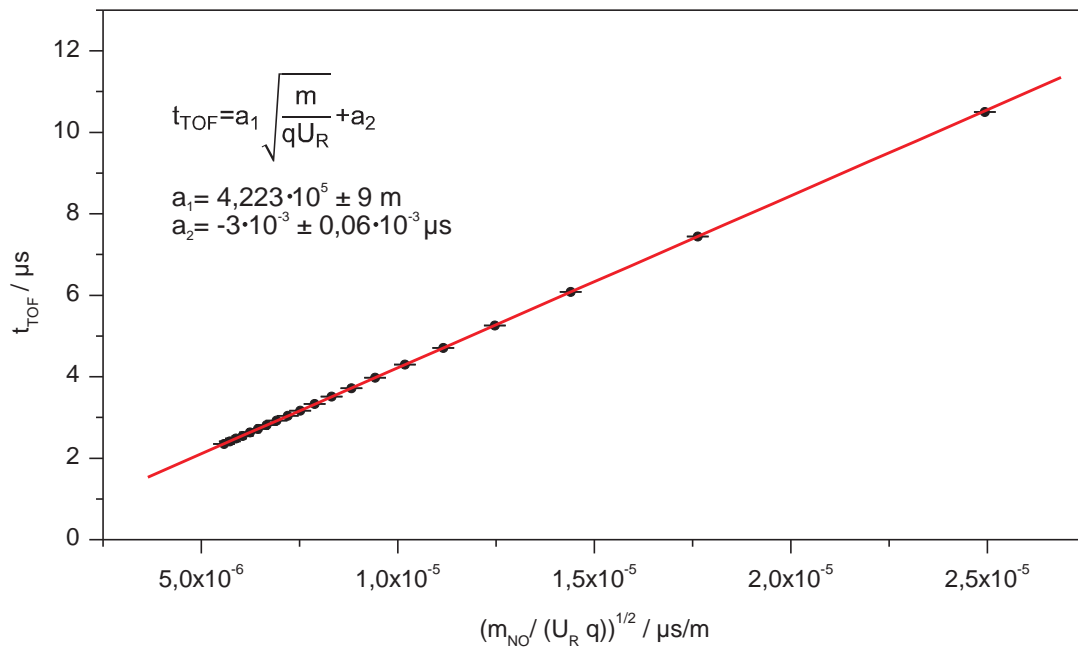
Ein letzter Punkt ist die Flugzeit-Charakteristik der Teilchen. Im TOF-Spektrometer gilt

$$U_R \cdot q = \frac{1}{2}mv^2 \quad (4.8)$$

mit  $U_R$  als Repeller-Spannung,  $q$  als Ladung und  $m$  bzw.  $v$  als teilchenspezifische Masse und Geschwindigkeit. Daraus lässt sich ein Ausdruck für die Spektrometer eigene TOF-Zeit gewinnen:

$$t_{TOF} = a_1 \cdot \sqrt{\frac{m}{qU_R}} + a_2 \quad (4.9)$$

Die Flugzeiten wurden für jeweils zehn  $\text{NO}^+$ -Teilchen bei unterschiedlichen Abzugsspannungen simuliert und daraus die mittlere Flugzeit  $t_{TOF}$  und deren Standardabweichung  $\Delta t_{TOF}$  bestimmt (s. Tab. A.2). Abbildung 4.8 verdeutlicht eindeutig den linearen Zusammenhang zwischen Flugzeit und  $\sqrt{M q^{-1} U_r^{-1}}$ . Dabei sind  $a_1$  bzw.  $a_2$  die gerätespezifischen Proportionalitätskonstanten und lassen sich durch lineare Regression [68]



**Abb. 4.8:** Flugzeiten von  $\text{NO}^+$ -Ionen bei unterschiedlichen Abzugsspannungen  $U_R$ . Die linearisierte Auftragung ermöglicht die leichte Bestimmung der Gerätekonstanten  $a_1$  &  $a_2$ .

unter Verwendung von Gleichung 4.9 bestimmen:

$$a_1 = 4,223 \cdot 10^5 \pm 9 \text{ m} \quad (4.10)$$

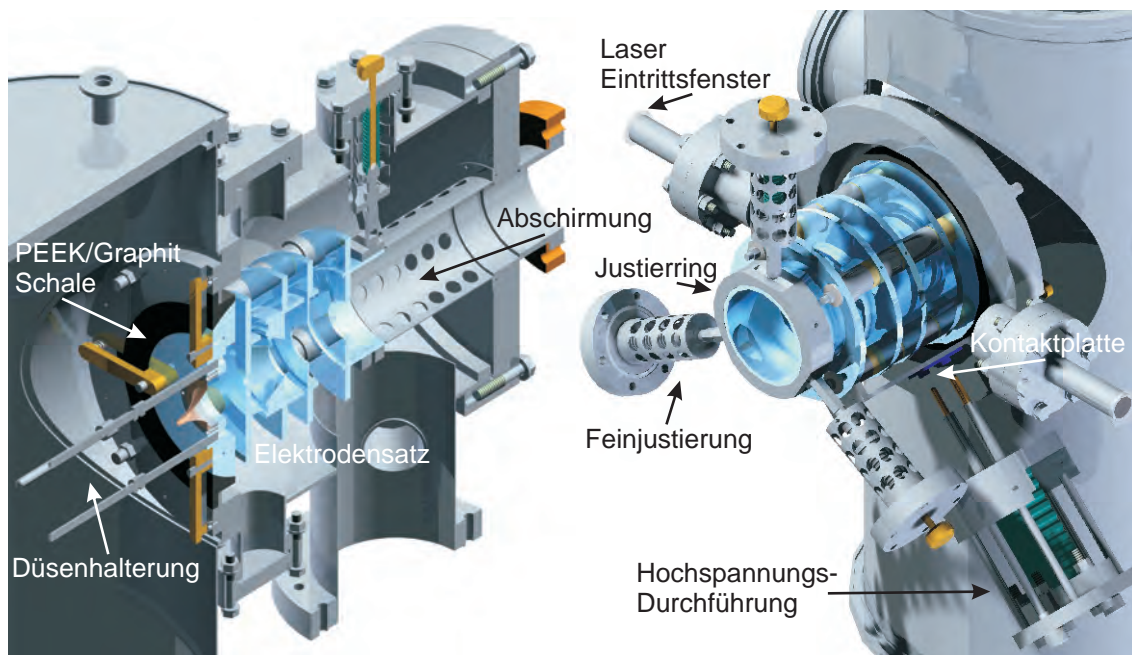
$$a_2 = -3 \cdot 10^{-3} \pm 0,06 \cdot 10^{-3} \mu\text{s} \quad (4.11)$$

Damit ist es möglich massenselektiv zu arbeiten, da das Detektorsystem durch Kenntnis der Flugzeiten der Ionen zeitabhängig für ein bestimmtes Massenfenster aktiviert werden kann.

### 4.2.3 Justierbarkeit des Elektrodensatzes

Optimale Abbildungseigenschaften sind ein Kernpunkt des verbesserten Messaufbaus. Ein weiterer ist die maximale Ausnutzung der Detektorfläche. Dadurch ist es möglich, die Image-Auflösung entscheidend zu verbessern, indem der Radius des Bildes durch herabsetzen der Elektrodenpotenziale maximiert wird und der Mittelpunkt des Bildes mit dem Mittelpunkt des MCPs zusammenfällt. Gleichzeitig kann durch eine ideale Geometrie die Koma als Abbildungsfehler vermieden werden. In der Vergangenheit wurden eine Reihe von Möglichkeiten zur Steuerung des Ionenpakets vorgeschlagen. Die gängigsten Methoden dabei sind eine aktive Ablenkung der Ionen durch zusätzliche homogene elektrostatische Felder (z. B. in Hexapol-Konfiguration, [69]) oder durch Schwenken der gesamten Einheit aus Düse, Skimmer und Elektrodensatz [5]. Es wurde einer verbesserten Variante der letzteren Methode der Vorzug gegeben, da das Einbringen eines zusätzlichen Feldes in die eigentlich feldfreie Flugstrecke nach den Elektroden leicht zu weiteren Probleme führen kann. So könnten bei nicht exakt homogenen Feld zusätzliche Verzerrungen auftreten. Des Weiteren muss das Potenzial dieser Elektroden für jedes neue Experiment, da unterschiedliche Fragmentmasse  $m$  und/oder Geschwindigkeit  $v$ , angepasst werden. Abbildung 4.9 zeigt den in der Apparatur eingebauten Justagemechanismus. Die detaillierten Konstruktionszeichnungen finden sich in Anhang A.1.1.2 und A.1.1.3. In einem Hohlkugelsegment, aus mit Graphit versetztem PEEK, lagert ein passendes Kalottensegment auf dem auf der einen Seite der Elektrodensatz und auf der anderen Seite Düse und Skimmer befestigt sind. Der Radius ist dabei so gewählt, dass der Drehpunkt der gesamten Einheit mit dem idealen Kreuzungspunkt zwischen Laser und Molekularstrahl zusammenfällt. Damit ist, im Gegensatz zu

allen bisher bekannten Justagemechaniken, gewährleistet, dass die Ausrichtung selbst während des laufenden Betriebes vorgenommen werden kann, ohne die Abbildungseigenschaften der Ionen-Optik oder die optische Justage der Laser zu beeinflussen. Insgesamt kann das komplette System zu Wartungszwecken leicht über den Düsenflansch (s. Abb. 4.9 & Abb. 4.1) aus der Apparatur entfernt werden, da die Spannungsversorgung über eine bewegliche und nachführbare Kontaktierung erfolgt, die nicht fest mit den Elektroden verbunden ist (Konstruktionszeichnungen s. Anhang A.1.1.4) .



**Abb. 4.9:** Maßstabsgetreue Zeichnung der vollständigen Justage-Einheit und des Elektrodensatzes. Das System aus Düse und Ionen-Optik lässt sich um den Kreuzungspunkt zwischen Laser und Molekularstrahl schwenken. Eine zusätzliche Abschirmung schützt den feldfreien Raum vor evtl. Störfeldern.

### 4.3 Detektorsystem

Bei Ion-Imaging Experimenten liegen die Teilchen in ionischer Form vor, wodurch an den Nachweis spezifische Anforderungen geknüpft sind. Nach dem Durchqueren der TOF-Strecke treffen die Ionen auf das Detektorsystem (OD4061Z-V, Proxitronic)

mit einem aktiven Durchmesser von 42 mm, bestehend aus zwei Microchannelplates (Doppel-MCP) mit nachgeschaltetem Phosphorschirm (P43,  $\lambda_{max} = 545 \text{ nm}$  Quantenausbeute = 0,95 Elektronen<sup>-1</sup>). Diese Anordnung erlaubt eine ortsselektive Detektion der positiv geladenen Photolysefragmente. Treffen Ionen auf die Oberfläche des ersten MCPs, so schlagen sie aus diesem Primärelektronen heraus, welche in Kanälen (aktiver Durchmesser  $\approx 15 \mu\text{m}$ , Pitch  $\approx 20 \mu\text{m}$ ) mit einer Spannung von bis zu 2 kV beschleunigt werden und ihrerseits eine Sekundärelektronenlawine auslösen, die im zweiten MCP nochmals verstärkt wird. Die Elektronen treffen am Anschluss auf den Phosphorschirm und erzeugen dort Leuchterscheinungen, die entweder ortsselektiv mit einer CCD-Kamera (Imager 3, long exposure version, LaVision mit Objektiv: XENON, 25 0.95 Schneider-Kreuznach ) bei VMI bzw. 3D-REMPI Experimenten oder integral durch einen Photomultiplier (EMI RFIB289, Thorn) erfasst, digitalisiert und durch die Messsoftware weiterverarbeitet werden können (s. Kap. 5). Laut Herstellerangaben liegt der Verstärkungsfaktor des Doppel-MCPs bei einer Betriebsspannung von 1,7 kV bei  $10^5$  und die Abklingzeit des Phosphorschirms auf 10 % der Anfangsintensität bei 1 ms. Alle durchgeführten Messungen wurden bei einer MCP Spannung von 1,6 kV und Phosphorschirmspannung von 5,5 kV durchgeführt.

Auf Grund der massenabhängigen Flugzeit der Ionen (s. Gl. 4.9) besteht die Möglichkeit einer massenselektiven Signalerfassung, wenn der Detektor nur in einem definierten Zeitfenster empfindlich ist. Durch einen schnellen Hochspannungsschalter (Schaltzeit  $0,1 \mu\text{s}$ , Behlke), der in einer PC gesteuerten Gate-Elektronik integriert ist [62,70], wird die Betriebsspannung des MCPs nach einer bestimmten Zeit (Delay) relativ zum Laserpuls (Zeitnullpunkt) für eine bestimmte Zeit (Gate) eingeschaltet und ansonsten auf Erdpotenzial gehalten. Die zeitlichen Parameter, die die Eigenschaften bestimmen, sind dabei durch die Elektronik festgelegt:

**Delay**  $0,39 \mu\text{s} \leq t_D \leq 2621,75 \mu\text{s}$

**Gate**  $0,04 \mu\text{s} \leq t_G \leq 2621 \mu\text{s}$

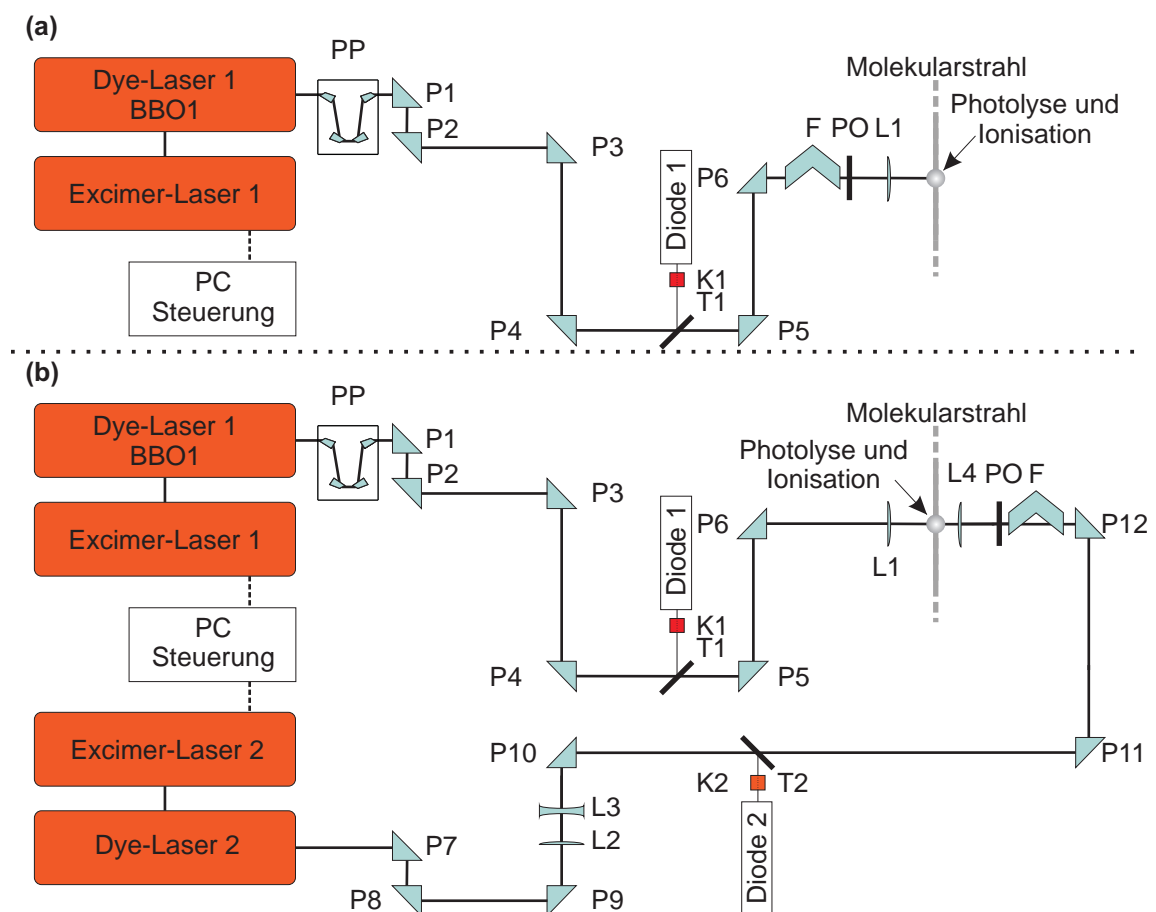
**Kleinstes Inkrement**  $dt = 0,04 \mu\text{s}$

**Fehler**  $\Delta t = 0,04 \mu\text{s}$

Zum genauen zeitlichen Ablauf der Datenerfassung siehe Kapitel 5.

## 4.4 Optischer Aufbau

Je nach den Anforderungen der durchzuführenden Messungen und/oder der Moleküle können ein oder zwei Lasersysteme für die Experimente verwendet werden. Abbildung 4.10 zeigt schematisch den eingesetzten optischen Aufbau und die Lasersysteme. Können Dissoziation und Nachweis bei identischer Wellenlänge erfolgen, ist nur ein



**Abb. 4.10:** Schematische Darstellung des optischen Strahlengangs. PP=Pellin-Broca Prismen zum Abtrennen der Fundamentalwellenlänge von der Frequenzverdoppelten; P1-P12=Quarzprismen; T1-T2=Quarz Strahlteilerplatten; K1-K2=Quarzküvetten mit Rhodamin 6G; L1-L4=Quarzlinsen; F=Doppel-Fresnel-Rhombus; PO=Glan-Polarisator.

Lasersystem nötig (z. B.  $\text{NO}_2$ ; s. Kap. 9). Der verwendete Farbstofflaser (FL 3002, Lambda Physik) wird über einen XeCl-Excimer Laser (Lextra 200, Lambda Physik;  $\lambda = 308 \text{ nm}$ , Pulslänge=10 ns, Jitter  $\approx 30 \text{ ns}$ ) gepumpt und mit Hilfe eines BBO1-Kristalls (Lambda Physik) frequenzverdoppelt. Zum Abtrennen der Fundamentalwellenlänge von der Verdoppelten wird ein Pellin-Broca Prismensatz (Lambda Physik) in den Farbstofflaser integriert. Über ein System von Umlenkprismen (Quarz, Linos) wird der Laser zentrisch durch das Eintrittsfenster in die Apparatur eingekoppelt (vgl. Abb. 4.9). Die Prismen P5 und P6 sind übereinander angeordnet, so dass eine Ausrichtung des Lasers parallel zur Achse der Eintrittsfenster und senkrecht zum Molekularstrahl möglich ist. Der Doppel-Fresnel-Rhombus (Halle) gewährleistet zusammen mit dem Glan-Polarisator (Halle) ein Maximum an Laserintensität bei gleichzeitiger Polarisierung senkrecht zum Molekularstrahl und parallel zur MCP-Detektor Ebene. Die dem Polarisator nachgeschaltete Linse (Quarz,  $f = 40 \text{ mm}$ , Linos) sorgt für die benötigte hohe Photonendichte am Ort der Photolyse bzw. Ionisation. Um die relative Laserintensität zu messen, wird ein Teil des Laserlichtes über eine Strahlteilerplatte ausgekoppelt und in einer mit Rhodamin 6G gefüllten Quarzküvette in sichtbares Licht konvertiert. Eine Photodiode [62, 70] zeichnet das Signal auf und gibt es an die Datenerfassung weiter. Können Photolyse und Ionisation nicht bei gleicher Wellenlänge durchgeführt werden, werden getrennte Lasersysteme verwendet. Die Spezifikationen des Ionisationslasersystems (Excimer Laser 1 & Dye-Laser 1) bleiben die im vorherigen Abschnitt beschrieben. Zur Dissoziation dient ein weiterer Farbstofflaser (Dye-Laser 2: LPD 3000, Lambda Physik) der durch einen zweiten XeCl-Excimer Laser (Excimer Laser 2: Lextra 100, Lambda Physik;  $\lambda = 308 \text{ nm}$ , Pulslänge=10 ns, Jitter  $\approx 10 \text{ ns}$ ) gepumpt wird. Der Strahldurchmesser wird über ein Teleskop (L2 & L3) kontrolliert. Beide Laser werden so geführt, dass sie antiparallel zueinander verlaufen und zentrisch in die Messanordnung eingekoppelt sind (Prismen P5 & P6 bzw. P11 & P12). Die Doppel-Fresnel-Rhombus/Polarisator Kombination wird für den Photolyselaser verwendet, welcher mit einer Linse (Quarz,  $f = 40 \text{ mm}$ , Linos) auf den Molekularstrahl fokussiert wird. Eine Photodiode (Diode 2) zeichnet analog zur vorher beschriebenen die relative Laserintensität auf. Zusätzlich zur optischen Justage müssen beide Laserpulse auch zeitlich

aufeinander abgestimmt (s. Kap. 5.2) werden, da die Dissoziation vor der Fragment-Ionisation erfolgen muss.



# 5 Apparatursteuerung, Messablauf & Datenerfassung

Gegenstand dieses Kapitels ist die Erläuterung der Steuerung des apparativen Aufbaus und der Datenerfassung für VMI Experimente. Dabei wird im Folgenden zwischen der Kontrolle und Überwachung der Apparatur zur Gewährleistung der ordnungsgemäßen Funktionsweise und der Gewinnung der eigentlichen Messdaten unterschieden.

## 5.1 Apparatursteuerung

Wegen der Empfindlichkeit der Detektoreinheit gegenüber Gaseinbrüchen (Leckagen) und auf Grund der vielen, sich ständig in Betrieb befindenden Komponenten ist es sinnvoll, die VMI-Apparatur hinsichtlich ihres Status zu überwachen, um eine reibungslose und havariefreie Funktion zu gewährleisten. Die Kontrolle der folgenden Parameter hat sich dabei als praktikabel erwiesen:

1. Vorpumpen Vakuum (P1&P2, P3, P4; s. Abb. 4.1).
2. Quellkammer Vakuum (VM1).
3. Zustand der Absperrventile (V1-V5).
4. Stromversorgung des gesamten Pumpensystems.
5. Temperatur der Öldiffusionspumpe.
6. Kühlwasserdurchfluss (über Durchflusswächter am Rücklauf abgefragt und durch Magnetabsperrrventil am Einlass zu unterbrechen) für die zu kühlenden Komponenten (s. Kap. 4.1).

7. Feuchtigkeitssensor (am Boden zur Kontrolle von Kühlwasser-Leckagen).
8. Hochspannungsversorgung für das Detektorsystem und den Elektrodensatz.

Aus diesem Grund wurde eine zentrale Apparatursteuerung [6, 62] entwickelt, die bereits in der Vorgängerapparatur erfolgreich Anwendung fand. Durch ständige Kontrolle von Vakuum, Durchfluss, Feuchtigkeit und Temperatur können im Havariefall, z. B. bei Gaseinbruch, einzelne Teile der Apparatur zum Schutz abgetrennt werden (durch Betätigung der Ventile). Gleichzeitig erfolgt dabei ein kontrolliertes Abschalten der Pumpen und Hochspannungsversorgungen. Bei Wasserschäden wird, zum Schutz der Experimentatoren vor (Hoch)spannung, generell das gesamte System abgeschaltet. Als kritisch ist auch die Temperatur der Öldiffusionspumpe anzusehen, so dass diese zusätzlich überwacht und bei Störungen (zum Schutz der Düsenhüte vor Ablagerungen, was die Funktion der Pumpe stark beeinträchtigt) abschaltet. Eine zusätzliche Not-Aus-Funktion ermöglicht eine sofortige Stilllegung aller Komponenten bei unerwarteten Zwischenfällen.

Alle zu kontrollierenden Parameter können, durch ein in die Messsoftware eingebauten Unterprogramm [6, 71], ausgelesen und deren Grenzwerte und die darauf folgenden Reaktionen festgelegt werden. Auf diese Weise ist eine ständige automatisierte Überwachung des Experiments möglich.

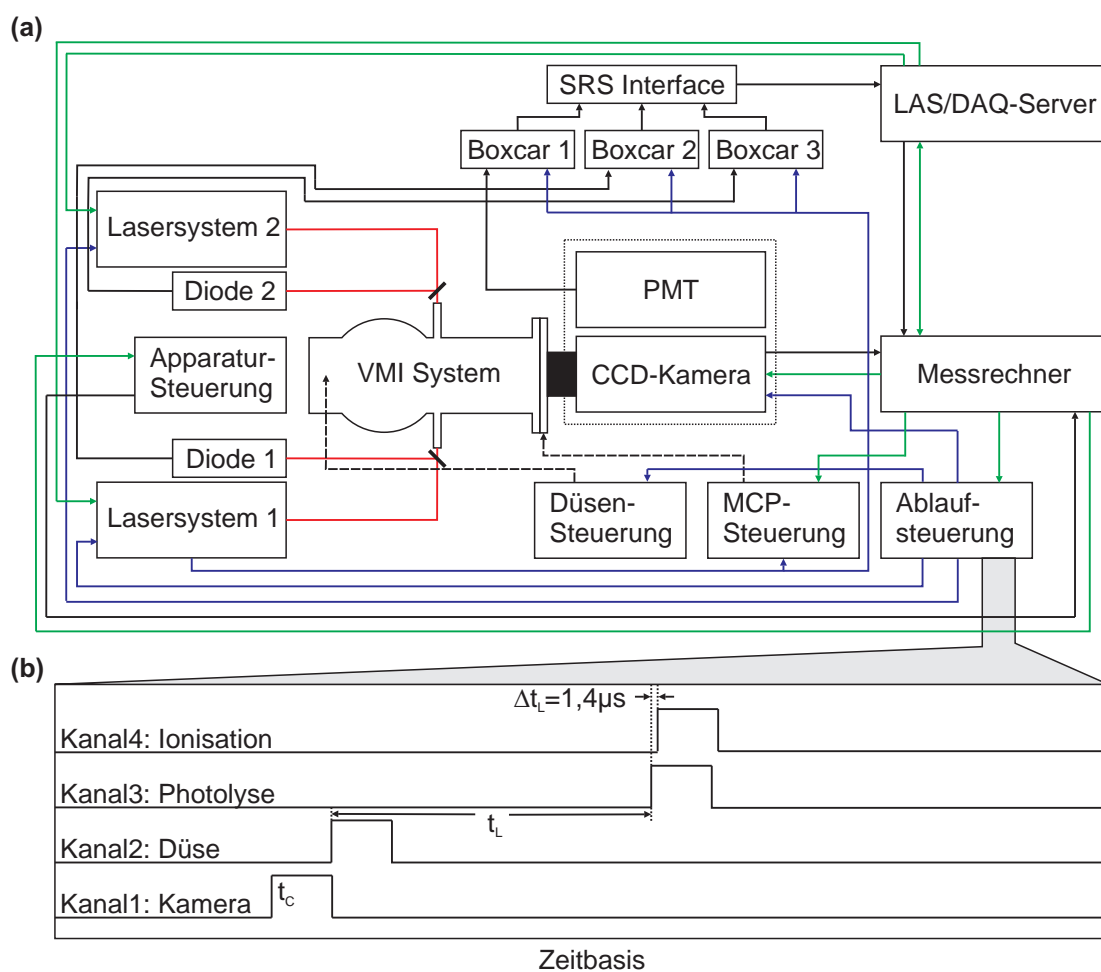
## 5.2 Messablauf & Datenerfassung

Ein zentraler Bestandteil stellt die Gewinnung der experimentellen Daten dar. Dabei können durch gezielte Anpassung verschiedenster Messparameter und -variablen eine Vielzahl unterschiedlichster Messungen durchgeführt werden.

Um die Verteilung der zur Verfügung stehenden (gepulsten) Laserquellen möglichst einfach und flexibel zu gestalten und gleichzeitig die Rüstzeit zwischen verschiedenen Experimenten (Messaufbauten) so gering wie möglich zu halten, werden alle Laser in einem gemeinsamen Pool durch ein zentrales Laser-Server Programm (LAS-Server) verwaltet und gesteuert [70]. Den einzelnen Experimenten werden in einem Client/Server Verhältnis die entsprechenden (verfügbaren) Ressourcen zugeteilt. Die den jeweiligen

Messständen zugeordneten SRS-Interfaces (A/D-Wandler) zur Datenerfassung und -konvertierung werden ebenfalls über den Zentral-PC ausgelesen (DAQ-Server [70]). Die Server-Kommunikation erfolgt über das TCP/IP Protokoll des lokalen Datennetzes.

Dieses Server-System stellt, zusammen mit der gesamten Geräte-Kommunikation und Datenleitung, schematisch verdeutlicht in Abbildung 5.1, das Rückgrat der Datenerfassung dar. In den folgenden Abschnitten sollen der generelle Ablauf sowie die unterschiedlichen Messmethoden näher erläutert werden.



**Abb. 5.1:** (a) Schematisches Abbildung der Ablaufsteuerung, der Geräte-Kommunikation und der Datenleitung. Triggerpulse: blau, Geräte-Kommunikation: grün, Datenleitung: schwarz. (b) Exemplarisches Timing-Muster in der Ablaufsteuerung. Der Wert für  $t_L$  muss an die Messung angepasst werden (s. Kap. 8.1).

### 5.2.1 Ablaufsteuerung

Eine exakte Abstimmung aller in die Messung involvierten Komponenten ist für die Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Ergebnisse von zentraler Notwendigkeit. Die für die Experimente verwendete Ablaufsteuerung (TG) [70] kommt daher eine besondere Bedeutung zu, da sie alle zeitkritischen Signale an die jeweiligen Geräte übermittelt (s. Abb 5.1(a)). Mittels eines Signals an den TG-Triggereingang oder alternativ auch durch einen Softwarebefehl über die USB-RAW Schnittstelle, wird ein Zyklus der Ablaufsteuerung gestartet. Innerhalb eines Zyklus werden die Pegelstände der einzelnen Ausgänge (insgesamt acht, davon vier maskierbar) nach einem zuvor festgelegten Muster (ein Programmierinterface ist in die Messsoftware [6] eingebaut) geändert. Die zeitliche Auflösung ist dabei von der gewählten Zeitbasis abhängig (Zeitbasis: 1,6 ms - 0,1 s; Auflösung: 25 ns-40  $\mu$ s). Wie bereits erwähnt, besteht die Option einer Maskierung der ersten vier Ausgänge. Das heißt, dass während einer aktiven Maskierung des Ausgangs von selbigen keine Steuersignale ausgegeben werden. Dies eröffnet die Möglichkeit eines sequentiellen Messablaufs (s. Abschnitt 5.2.2.1 & 5.2.2.2). Abbildung 5.1(b) zeigt ein typisches Timing-Muster für VMI Experimente. Die einzelnen Werte für die zeitliche Abfolge müssen den durchgeführten Experimenten und äusseren Randbedingungen (vgl. Kap. 8.1) angepasst werden.

### 5.2.2 Datenerfassung

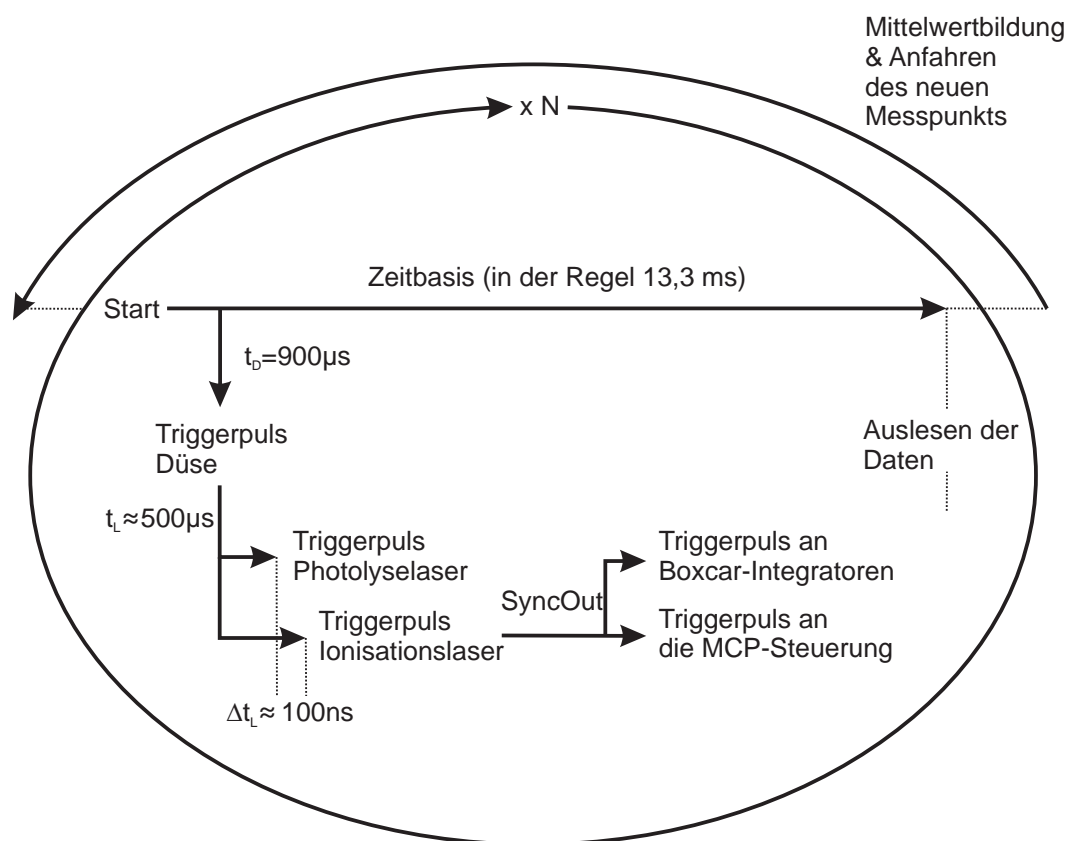
Nach der Festlegung des zeitlichen Ablaufs der Messung können einzelne Messmethoden implementiert werden um die gewünschten Daten zu erhalten. Dazu wurde ein zentrales Messprogramm [6] mit Hilfe der LabView [71] Entwicklungsumgebung erstellt, dass alle zur Verfügung stehenden Messabläufe definiert und bei Bedarf erweitert werden kann.

Hinsichtlich der Experimente ist zwischen zwei prinzipiellen Messmodi zu unterscheiden: Erstens, Messungen unter Verwendung eines Photomultipliers (PMT) zur Detektion und zweitens, Verwendung der CCD-Kamera.

### 5.2.2.1 Detektion mit Photomultiplier

In Abbildung 5.2 ist der allgemeine Ablauf für Experimente unter Verwendung eines Photomultipliers zur Detektion skizziert. Generell ist hierbei wichtig, dass in diesem Modus nur eine integrale Detektion des Gesamtsignals möglich ist. Dies hat den Nachteil, dass eine gezielte Auftrennung in einzelne (örtlich getrennte) Signalbeiträge nicht vorgenommen werden kann. Der Vorteil liegt in der sehr hohen Empfindlichkeit und der sehr exakten Intensitätsabbildung vor allem von Signalbeiträgen in der Mitte des MCP-Detektors<sup>1</sup>.

Die Ablaufsteuerung legt den Zeitnullpunkt der Messung fest. Nach  $900\ \mu\text{s}$  erfolgt ein



**Abb. 5.2:** Schematischer Ablauf der Datenerfassung unter Verwendung eines Photomultipliers. Die angegebenen Zeiten sind die tatsächlich real vorliegenden.

<sup>1</sup>Dies kann bei Messungen nach dem Event-Counting Verfahren (hier muss die CCD-Kamera verwendet werden) auf Grund von Mehrfach-Events (s. Kap. 5.2.2.2) zu Problemen führen.

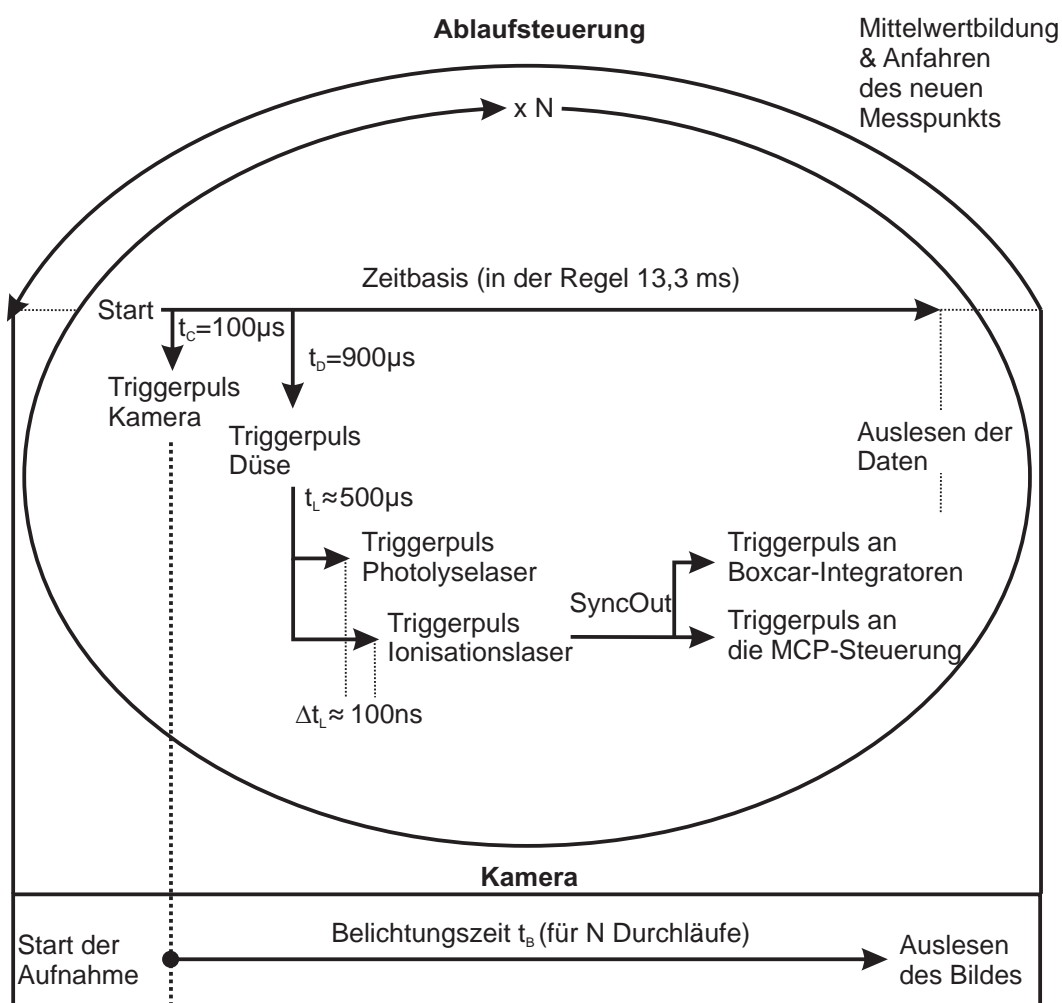
100  $\mu\text{s}$  langes Triggersignal  $t_D$  an die Düse (IOTA-ONE<sup>®</sup> Düsensteuerung), worauf diese für eine festgelegte Zeit  $t_{Düse}$  (Optimum: 300  $\mu\text{s}$ , s. Kap. 8.1) öffnet. Je nach Anforderung der zu vermessenden Substanz folgen im Anschluss nach  $t_L \approx 500 \mu\text{s}$  die Triggerpulse für ein oder zwei Laser. Durch eine Verzögerung von 1,4  $\mu\text{s}$  zwischen Dissoziations- und Ionisationslaser im Timing-Muster der Ablaufsteuerung ist gewährleistet, dass die Laserpulse möglichst zeitgleich im Molekularstrahl zusammentreffen. Da der zeitliche Abstand gleichzeitig vom Überlapp der Laser mit dem Düsenstrahl abhängt und sichergestellt werden muss, dass die Photolyse vor der Ionisation erfolgt, kann für eine Feinjustage der Zeitunterschied  $\Delta t_L$  zusätzlich manuell nachgeregelt werden. Danach wird über das SyncOut-Signal des Ionisationslasers die MCP-Steuerung getriggert, die zu einer eingestellten Zeit die Detektoreinheit einschaltet (s. Kap. 4.3). Der für die Datenerfassung verwendete Photomultiplier (Messsignal) und die Photodioden (Diode 1: Intensität Photolyselaser, Diode 2: Intensität Ionisationslaser) übermitteln die Signale an die Boxcar-Integratoren (SRS 245, Stanford Research Systems), deren Zeitnullpunkt ebenfalls über das SyncOut-Signal des Ionisationslasers festgelegt ist. Die gewonnenen Daten werden integral erfasst, an das SRS-Interface (SR 245, Stanford Research Systems) übergeben und über den DAQ-Server an den Messrechner übertragen. Dieser Zyklus wird für jeden Messpunkt  $N$ -fach (Anzahl der Datenpunkte pro Messpunkt) wiederholt und im Anschluss von der Messsoftware der Mittelwert  $M$  errechnet. Zuletzt erfolgen die Kommandos für das Einstellen der neuen Messvariable(n) (z. B. Wellenlänge für REMPI oder zeitliches Delay für Molekularstrahl-Zeit-Profil) und der Ablauf beginnt von vorne.

Bei der Verwendung von zwei Lasern ist es in der Regel nötig gegen das Hintergrundsignal des Abfragelasers zu diskriminieren, da dieser meist selbst in der Lage ist, die Probe zu dissoziieren. Aus diesem Grund werden für jeden Messpunkt zwei Werte aufgezeichnet. Der erste unter Verwendung beider Laser, der zweite nur mit dem Ionisationslaser. Hierzu wird der mit dem Photolyselaser verbundene Ausgang der Ablaufsteuerung im zweiten Fall maskiert. Die Signale beider Zyklen werden getrennt registriert und weiterverarbeitet.

## 5.2.2.2 Detektion mit CCD-Kamera

**Allgemeiner Ablauf** Die Datenerfassung unter Verwendung der CCD-Kamera bedarf, im Vergleich zu dem obig dargestellten Ablauf, einer Modifikation bezüglich der eigentlichen Messwerterfassung und ist in Abbildung 5.3 skizziert.

Seitens des Messprogramms wird ein Befehl an die Steuerungssoftware der Kamera gesandt (DaVis 6.4.2 [72]) um eine Bildaufnahme zu initialisieren. Durch ein zweites Kommando an die Ablaufsteuerung wird im Anschluss ein Aufnahmezyklus gestartet bei dem nach  $100\ \mu\text{s}$  ein Triggersignal ( $t_C$ ) an die Kamera, zur Aktivierung der Bild-



**Abb. 5.3:** Schematischer Ablauf der Datenerfassung unter Verwendung der CCD-Kamera. Die angegebenen Zeiten sind die tatsächlich real vorliegenden.

aufnahme, generiert wird (s. auch Abb. 5.1(b)). Ab diesem Zeitpunkt gleicht der Messablauf zur Aufnahme der Laserintensität dem im vorherigen Abschnitt beschriebenen. Die Belichtungszeit  $t_B$  der Kamera wird von der Messsoftware unter Berücksichtigung der Laserpulse pro Messpunkt  $N$  und der eingestellten Messfrequenz  $f$  festgelegt. Ein ausgelesenes Bild besteht somit aus  $N$  Einzelbildern, die auf dem CCD-Chip sukzessive akkumuliert und anschließend durch DaVis ausgelesen und gegebenenfalls weiterverarbeitet werden.

Zur Diskriminierung des Signalbeitrags des Ionisationslasers ist es auch hier möglich sequenziell zu arbeiten, wobei die Bilder der einzelnen Sequenzen getrennt abgelegt werden.

**Event-Counting** Die DaVis Software ist in der Lage, das auf dem CCD-Chip akkumulierte Signal direkt auszulesen. Das bedeutet, dass die Intensitätsinformation auf dem Detektor (Phosphorschirm) erhalten bleibt. Dabei ergibt sich das Problem, dass der von einem Ion erzeugte Leuchtfleck größer als ein Kamera-Pixel ist. Gleichzeitig erzeugen unterschiedliche Ionen unterschiedlich große und in der Intensität variierende Leuchtflecken. Bei konventionellen VMI Messungen werden diese Leuchtflecke der Einzelbilder aufaddiert, was insgesamt zu einem Auflösungsverlust führt. Beim *Event-Counting* Verfahren (EC) wird der Leuchtfleck als Einschlag eines einzelnen Ions mit Intensität Eins auf einen einzigen Pixel der CCD-Kamera reduziert [25]. Ein Signal wird dabei als Event detektiert, wenn seine Leuchtintensität oberhalb eines vorab festgesetzten Schwellwertes liegt (nötig, damit Rauschen nicht berücksichtigt wird) und dessen Nachbapixel weniger intensiv sind. Eine in DaVis implementierte und in dieser Arbeit verwendete Methode berechnet den Schwerpunkt aus den  $3 \times 3$  Pixeln um das identifizierte Leuchtereignis. Auf diese Weise werden Offset und Untergrundrauschen freie Aufnahmen mit höherer Auflösung erzielt. Von Seiten des Experimentators ist jedoch ein besonderes Augenmerk auf die am Detektor herrschende Event-Dichte zu legen. Wird die mittlere Anzahl der Ereignisse pro Laserschuss so groß, dass die EC-Routine die einzelnen Leuchtereignisse nicht mehr separieren kann, kommt es zu einem Sättigungseffekt, sogenannten Doppel-Events, bei denen die Anzahl der gezählten Ionen als zu klein angegeben wird ( $x \text{ Ionen} = 1 \text{ Event}$ ,  $x < 1$ ). Dies kann insbesondere bei



intensiven Signalen in der Detektormitte der Fall sein.

Alle auf der 3D-REMPI Technik basierenden Messmethoden bedienen sich der EC-Routine. Es wäre allerdings möglich auch die konventionellen Bilder zu verwenden, sollte dies erforderlich sein (z. B., wenn die Event-Dichte nicht unter den für Mehrfach-Ereignisse kritischen Wert gedrückt werden kann).

In Tabelle 5.1 sind alle implementierte Messmethoden mit ihren zugehörigen Variablen aufgelistet. Die konkreten experimentellen Randbedingungen finden sich in den entsprechenden Kapitel-Abschnitten der einzelnen Moleküle.

Experiment	Scan	Detektor	Ergebnisse
REMPI	IL	PMT	Integrales REMPI-Spektrum
		CCD	3D-REMPI
Produktausbeute Spektrum	PL	PMT	Integrale partielle Absorptionsspektren
		CCD	Partielle 3D-Absorptionsspektren
Massenspektrum	$\Delta t_{IL-MCP}$	PMT	Integrales Massenspektrum
		CCD	3D-Massenspektrum
Molekularstrahl- Zeit-Profil	$\Delta t_{D-IL}$	PMT	Integrales Profil
		CCD	3D-Profil
VMI	IL	CCD	Integrale od. EC Images

**Tab. 5.1:** Übersicht über die verwendeten Messmethoden und deren wichtigsten Parameter und Ergebnisse. IL: Ionisationslaser, PL: Photolyselaser,  $\Delta t_X$ : Zeitdifferenz zw. den wichtigen Messparametern, PMT: Photomultiplier, CCD: CCD-Kamera, EC: Event-Counting. Die Scangröße wird dabei variiert. Alle anderen Einstellungen bleiben konstant.

## 6 Datenanalyse

Neben der Erfassung aller experimenteller Daten kommt deren Analyse eine wichtige Bedeutung zu, da nur so quantifizierbare Aussagen getroffen und eine abschließende Bewertung und Interpretation vorgenommen werden können. Obwohl die Aufnahmetechnik für Velocity-Map Ion-Images und 3D-REMPI-Spektren sehr ähnlich ist, sind an deren Analyse und die Art der dabei verwendeten Algorithmen unterschiedliche Anforderungen geknüpft, welche im Folgenden näher erläutert werden.

### 6.1 Ion-Images

Velocity-Map Ion-Images enthalten die (oft zustandsselektiven) Informationen über die dreidimensionale Verteilung (Geschwindigkeit, Winkel und Anisotropie) eines Photo-lysefragmentes. An die Evaluation dieser Daten sind mehrere Einzelschritte geknüpft.

#### 6.1.1 Bildkorrekturen

Die aus den Messungen gewonnenen Rohdaten weisen bezüglich ihres Zentrums und eines durch Ausleserauschen bedingten Offsets Abweichungen auf, die korrigiert werden müssen, bevor sie einer weiteren Analyse zugeführt werden können. Die dafür verwendeten Methoden werden in den folgenden Abschnitten detailliert beschrieben. Weitere, hier nicht verwendete Korrekturmöglichkeiten (Pixelfehler, Filter etc.), finden sich in [6].

### 6.1.1.1 Mittelpunkt-Bestimmung

Die Bestimmung des Ursprungs (Mittelpunktes) der gemessenen zweidimensionalen Fragmentverteilung ist ein erster zentraler Punkt der Auswertung von Ion-Images. Nur bei korrekt ermitteltem Ursprung ist die bei Rekonstruktions-Routinen grundlegende Annahme der Zylindersymmetrie erfüllt. Andernfalls kommt es zwangsläufig zu unerwünschten Artefakten, die im Nachhinein nicht mehr zu korrigieren sind. Diese reichen von verbreiterten Verteilungen (bei nur geringen Abweichungen, d. h., nur leicht verschobener Zylinderachse) hin zu „zusätzlichen“ Beiträgen (bei gravierender Abweichung).

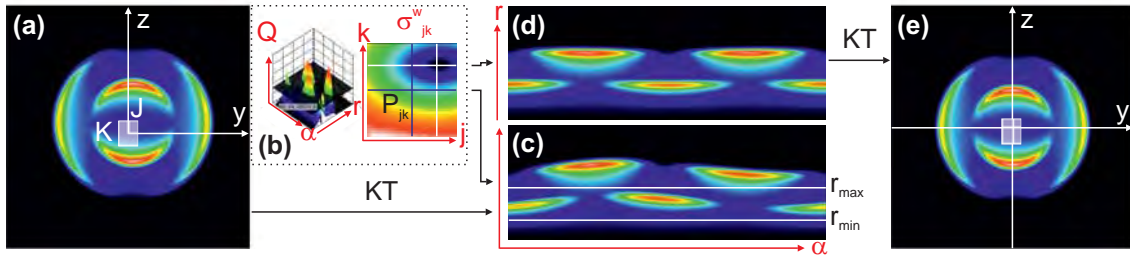
Das Prinzip, der in dieser Arbeit verwendeten Methode, beruht auf der Optimierung des Mittelpunktes des Ion-Image unter Zuhilfenahme seiner Polarkoordinaten-Darstellung. Nach einer manuellen Voroptimierung des Mittelpunktes (zur Beschleunigung der nächsten Schritte) wird das Image mit Hilfe der Koordinatentransformation

$$r = \sqrt{y^2 + z^2} \quad (6.1)$$

$$\alpha = (\operatorname{sgn}(z) + 1 - |\operatorname{sgn}(z)|) \arccos\left(\frac{y}{\sqrt{y^2 + z^2}}\right) \quad (6.2)$$

$$dA = r \cdot dr d\alpha \quad (6.3)$$

von kartesischen- ( $y, z$ ) in Polarkoordinaten ( $r, \alpha$ ) umgewandelt (s. Abb. 6.1). Idealerweise wird jedes isoradiale Intensitätsprofil des ursprünglichen Bildes nach der Koordinatentransformation durch ein waagerechtes Profil in der Polarkoordinaten-Darstellung repräsentiert (s. Abb. 6.1(d)). Andernfalls, das heißt, ist der Mittelpunkt falsch gewählt, weist die ( $r, \alpha$ )-Darstellung für isoradiale Anteile eine wellenförmige Verzerrung auf (s. Abb. 6.1(c)). Daraus folgt, dass der Mittelpunkt des Ursprungsbildes so lange optimiert werden muss, bis die Abweichung der Polarkoordinaten-Darstellung vom Ideal minimal ist. Dazu wird ein  $J \times K$  Suchraster um den manuell ermittelten Mittelpunkt herum abgescannt. Bei jedem Optimierungspunkt  $P_{jk}$  (potentieller Mittelpunkt des Ion-Images) wird von jeder Spalte  $\alpha$  der ( $r, \alpha$ )-Darstellung der Maximalwert  $M$  berechnet. Dabei gelten die folgenden Nebenbedingungen. Es werden nur Maxima berücksichtigt, die erstens, oberhalb eines vorab bestimmten Schwellwerts  $Q$  (s. Abb. 6.1(b), links) liegen (Abtrennung des Hintergrundrauschens) und sich zweitens, innerhalb eines be-



**Abb. 6.1:** Verfahren zur Mittelpunktbestimmung bei Ion-Images. Das nicht-zentrierte Bild (a) wird durch Koordinatentransformation (KT) in Polarkoordinaten überführt. Für ein definiertes  $J \times K$  Suchrastrer wird für jeden Punkt  $P_{jk}$  mittels Angaben eines Schwellwertes  $Q$  und eines Radienbereiches  $r_{min} < r < r_{max}$  die gewichtete Standardabweichung  $\sigma_{jk}^w$  berechnet (b). Das Minimum der Hyperfläche bestimmt den tatsächlichen Mittelpunkt des Bildes. (c) & (d) zeigen die Polarkoordinatendarstellung vor und nach der Optimierung. Der so bestimmte Mittelpunkt führt zum zentrierten Ion-Image (e).

stimmten Radienbereiches  $r_{min} < r < r_{max}$  befinden (Abtrennen eventueller weiterer Verteilungen). Anschließend wird über

$$\sigma_{jk}^w = \frac{\sigma_{jk}}{N_M} \quad (6.4)$$

eine gewichtete Standardabweichung berechnet, wobei  $N_M$  die Anzahl der zur Berechnung von  $\sigma_{jk}^w$  verwendeten Maximalwerte  $M$  darstellt.  $\sigma_{jk}^w$  dient als Maß für die „Linearität“ und damit als Güteparameter für den Mittelpunkt. Die Werte der gewichteten Standardabweichung spannen eine  $J \times K$  Hyperfläche auf (s. Abb. 6.1(b), rechts), deren globales Minimum die Koordinaten des optimierten Mittelpunkts repräsentiert.

Im praktischen Gebrauch hat sich dieses Verfahren als sehr robust erwiesen, da auch Ion-Images mit sehr niedriger Gesamtintensität und schlechtem Signal/Rausch-Verhältnis zuverlässig zentriert werden können. Der wesentliche Vorteil dieses Verfahrens, im Vergleich zu anderen gebräuchlichen Methoden (die in der Regel einen Bildschwerpunkt bestimmen) ist, dass es von der eigentlichen Intensität des Bildes unabhängig ist. Das heißt, während bei einer Zentrierung durch Schwerpunktbestimmung, Bildverzerrungen (z. B. ausgelöst durch eine ungleichmäßige Orts-Sensitivität der Detektoreinheit)

zwangsläufig zu falschen Ergebnissen führen, ist das hier präsentierte Verfahren davon nicht beeinflusst und liefert das korrekte Zentrum.

### 6.1.1.2 Offset

Bei konventionellen Ion-Image Aufnahmen kommt es zu einem Offset, das heißt, auch die Randbereiche des Datenarrays besitzen eine von Null verschiedene Intensität. Der Grund dafür liegt im akkumulierten Auslese- und Dunkelrauschen des CCD-Chips. Dies führt bei der anschließenden Auswertung zu Fehlern (würde wie eine zusätzliche Fragmentverteilung behandelt) und muss daher vorab korrigiert werden. Abbildung 6.2 zeigt ein theoretisches Ion-Images auf der Detektorfläche, das so in die Auswertung übernommen werden kann. Die roten Bereiche befinden sich außerhalb des Phosphorschirms mit Radius  $r_P$ . Ist im Randbereich des Phosphorschirms die Intensität zu vernachlässigen, das heißt, befinden sich in diesem Bereich keine Beiträge des eigentlichen Ion-Images, so kann dieser für die Bestimmung des Offsets herangezogen werden. Dazu wird über

$$I_{\text{Offset}} = \sum^{\alpha} \frac{I(r_P, \alpha)}{N_P} \quad (6.5)$$

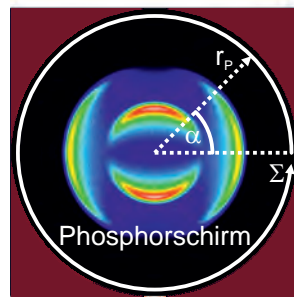
der Mittelwert der Intensität  $I_{\text{Offset}}$  aller Pixel  $N_P$  gebildet, die sich auf einem Kreis mit Radius  $r_P$  um das Zentrum herum befinden. Im Anschluss wird  $I_{\text{Offset}}$  vom Rohbild subtrahiert. Auf diese Weise erhält man ein Offset korrigiertes Ion-Image, das der weiteren Auswertung zugeführt werden kann.

Eine weitere Korrekturmöglichkeit ergibt sich aus einem in der Fit-Routine eingebauten Offset-Parameter (s. Abschnitt 6.1.2.4). Da die vorab beschriebene Korrektur jedoch in allen Fällen sehr gute Ergebnisse liefert, wird der Wert konstant auf Null festgehalten.

Im Fall Event-gecounteter Bilder ist eine Offset-Korrektur hingegen nicht notwendig, da diese definitionsgemäß keinen Offset aufweisen (s. Kap. 5.2.2.2).

## 6.1.2 Rekonstruktionsverfahren

Die beim Velocity-Map Ion-Imaging gewonnenen Daten stellen lediglich die zweidimensionale Projektion der dreidimensionalen Fragmentverteilung dar (s. Kap. 3.3). Um die darin enthaltenen Daten zu rekonstruieren, stehen eine Fülle von Methoden



**Abb. 6.2:** Offset-Korrektur: Der Mittelwert aller Pixel am Rand des Phosphorschirms ( $r_P$ ) kann bei zu vernachlässigender Image-Intensität als Offset abgezogen werden.

zur Verfügung. An dieser Stelle seien nur einige entscheidende Meilensteine in der Entwicklung erwähnt. Die in dieser Arbeit verwendeten Methoden werden im späteren Verlauf im Detail erläutert. Eine sehr ausführliche Abhandlung über die verschiedenen Verfahren sowie zahlreiche Vergleiche der einzelnen Ansätze findet sich in [3].

### 6.1.2.1 Methoden & Entwicklung

Prinzipiell kann zwischen zwei grundlegenden Ansätzen unterschieden werden: Inversions- und vorwärts Faltungsmethoden. Alle Verfahren, die zur Rekonstruktion der Fragmentverteilung Anwendung finden, basieren auf der Abel-Inversion beziehungsweise Transformation [73] (Details, siehe nächster Abschnitt) und machen von der Tatsache Gebrauch, dass es sich bei der eigentlichen Fragmentverteilung (Newtonkugel) um ein um die  $z$ -Achse des Koordinatensystems zylindersymmetrisches Objekt handelt (festgelegt durch die Polarisierung des Photolyselasers, vgl. Abb. 3.3). Das grundlegendste und einfachste Verfahren ist dabei die Inversion nach der Matrix-Methode (s. Kap. 6.4), die gänzlich ohne zusätzliche Modellannahmen und Vereinfachungen auskommt [74]. Bei der Anwendung dieses mathematischen Verfahrens ergeben sich jedoch grundlegende Probleme auf Grund einer Verstärkung des Rauschens, gerade in der Bildmitte. Diese Tatsache stieß letztlich eine Reihe von Entwicklungen an, die sich mit der Unterdrückung dieses Problems befassen.

Der älteste Ansatz zur Behandlung dieses Problems ist die *Hankel-Inversion*, bei der durch gezielte Frequenzanalyse Rauschbeiträge unterdrückt werden können [75–78].

Von Nachteil ist, dass es keine exklusiven Frequenzanteile gibt, die ausschließlich Rauschen beschreiben. Dies führt dazu, dass es bei der Anwendung dieses Verfahrens zu einer ungewollten Glättung und damit zu Datenverlusten kommt.

Eine alternative Herangehensweise sind die *Rückprojektion*- oder *onion peeling* Verfahren [79–82]. Hierbei wird explizit die Jacobi-Matrix der Koordinatentransformation vom Geschwindigkeitsraum  $(r, \theta)$  in die Bildebene  $(y, z)$  des Ion Image betrachtet. Obwohl dieser Zusammenhang im Allgemeinen durch eine (sehr) komplizierte Funktion repräsentiert wird ist es möglich, einen überschaubaren Algorithmus zu entwickeln, da der Anteil der elektrostatischen Energie, der zur Beschleunigung der Ionen dient, verglichen mit deren anfänglicher kinetischer Energie, überwiegt. Ausgehend davon kann ein analytischer Ausdruck für die Rückprojektion des Images in die ursprüngliche (3D) Geschwindigkeitsverteilung der Fragmente erhalten werden [80, 81]. Die iterative Herangehensweise, in der die 3D-Verteilung „schalenartig“ von großen zu kleinen Fragmentgeschwindigkeiten aufgebaut wird, wird deshalb als *onion peeling* bezeichnet (ein sehr effizienter Algorithmus findet sich in [82]).

*Iterative Inversions Methoden* aus der Gruppe von Vrakking et al. [83] nutzen die Ähnlichkeit zwischen der Geschwindigkeits- und Winkelverteilung des 2D-Bildes und der 3D-Newtonkugel aus. Dabei wird die experimentelle Verteilung des 2D-Bildes als Startwert für die 3D-Verteilung angesetzt und nach Bestimmung von Korrekturparametern iterativ bis zur gewünschten Güte angepasst. Weitere Beispiele für iterative Ansätze, auch unter Ausnutzung von vorwärts Faltungsmethoden, finden sich in [84, 85]. Ein ähnlicher Ansatz zu Vrakking et al. ist die von Dibrinski und Reisler entwickelte Basissatzerweiterungsmethode BASEX (vom engl.: *BA*sis *S*et *E*xpansion) [86]), bei der das Rohbild (Punkt für Punkt) durch einen Satz von Basisfunktionen (Gauß-Funktionen) beschrieben wird, deren Abel-Inversion bzw. Transformation analytisch bekannt sind. Die Optimierungs-Parameter sind dabei (im Wesentlichen) die Basissatz-Koeffizienten. Die neueste Entwicklung auf diesem Gebiet ist die Verwendung von Symmetrie adaptierten polaren Basissatz-Funktionen (pBASEX) [87], die das Rauschen in die Bildmitte projizieren. Zu Problemen bei der Verwendung dieser Methoden kann es bei falscher Wahl der Basis-Funktionen kommen. Sind die Breiten der polaren Funktio-

nen (bei pBASEX) beispielsweise zu groß gewählt (diese werden vorab festgelegt und nicht optimiert!), kann es zu Informationsverlusten kommen.

Alle bisher vorgestellten Verfahren haben einen entscheidenden Nachteil. Treten in einem Ion-Image mehrere Beiträge auf, sind sie nicht in der Lage, diese separat aufzulösen. Das führt insbesondere bei der Bestimmung der Anisotropieparameter  $\beta$  aus der Winkelverteilung zu Einschränkungen. Es kann also nur ein mittlerer Wert für die Anisotropie angegeben werden. Abhilfe schaffen Fit-Verfahren, die jeden Beitrag zur Fragmentverteilung explizit mit einbeziehen. In Abschnitt 6.1.2.4 wird der in dieser Arbeit verwendete Ansatz detailliert beschrieben und die Vorteile erörtert.

### 6.1.2.2 Abel-Inversion & Transformation

Wie bereits im vorhergehenden Abschnitt erwähnt, kann jede zweidimensionale Projektion eines zylindersymmetrischen Objektes mit Hilfe der Abel-Inversion in seine dreidimensionale Form zurückgerechnet werden, wenn die Symmetrieachse in der Projektionsebene liegt [73]. Der umgekehrte Fall wird durch die entsprechende Abel-Transformation beschrieben. Im Fall VMI wird diese Zylindersymmetrie um die  $z$ -Koordinate eindeutig durch den elektrischen Feldvektor  $\vec{E}$  des Photolyselasers festgelegt (s. Abb. 6.3). Die zweidimensionale Projektion der Photofragmente  $g(y, z)$  steht mit der dreidimensionalen Verteilung  $f(x, y, z)$  im folgenden Zusammenhang:

$$g(y, z) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y, z) dx \quad (6.6)$$

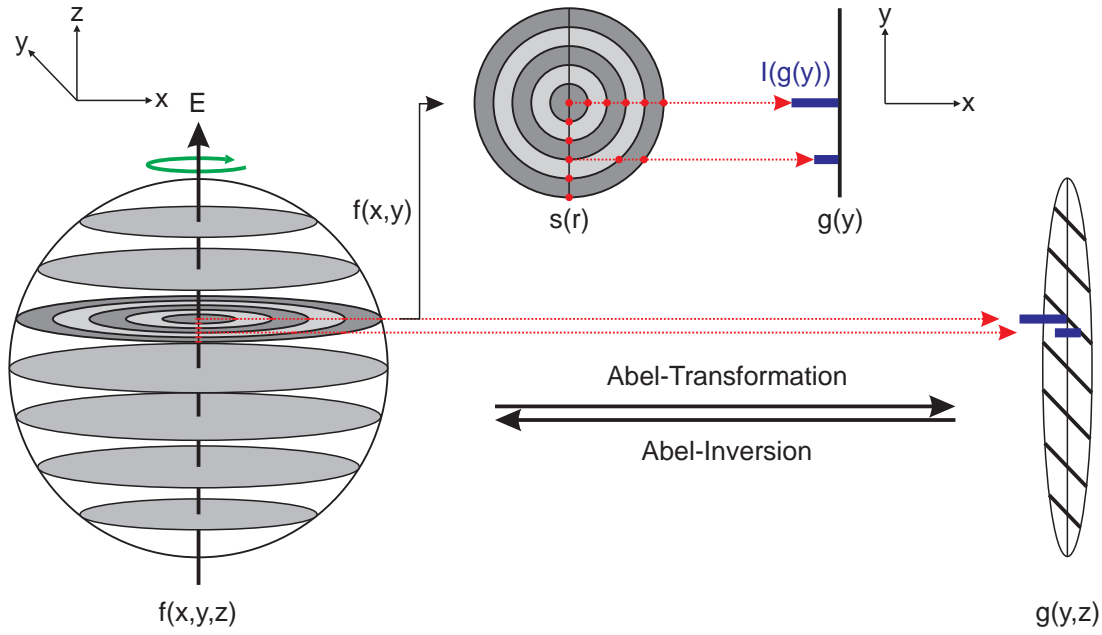
Berücksichtigt man nur einen Schnitt der Newtonkugel innerhalb der  $(x, y)$ -Ebene  $f(x, y, z_0)$  erhält man für jede Zeile des Ion-Image, das heißt, für je einen bestimmten Wert  $z_0$  die Projektion  $g(y, z_0)$ .

$$g(y, z_0) = g(y) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y, z_0) dx = \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y) dx \quad (6.7)$$

Unter in Bezugnahme der vorhandenen Zylindersymmetrie um die  $z$  bzw.  $\vec{E}$ -Achse des Systems wird aus Gleichung 6.7

$$g(y) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y) dx = 2 \int_0^{\infty} s \left( \sqrt{x^2 + y^2} \right) dx \quad (6.8)$$





**Abb. 6.3:** Schematische Darstellung von Abel-Transformation und -Inversion.

mit  $s\left(\sqrt{x^2 + y^2}\right) = f(x, y)$ . Durch Transformation in Polarkoordinaten (mit  $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ ) erhält man schließlich einen Ausdruck für die Abel-Transformation.

$$g(y) = 2 \int_y^\infty \frac{s(r)r}{\sqrt{r^2 - y^2}} dr \quad (6.9)$$

Die Abel-Inversion, die benötigt wird, um die dreidimensionale Fragmentverteilung  $s(r)$  aus der Projektion  $g(y)$  zu rekonstruieren, kann durch Anwendung des *Fourier Transformation Faltungs-Theorems* auf  $g(x)$  erhalten werden [73]. Gleichung 6.9 lässt sich dazu vereinfacht schreiben als

$$g(y) = 2 \int_0^\infty k(y, r) s(r) dr \quad (6.10)$$

Dabei soll für  $k(y, r)$  gelten:

$$k(y, r) = \begin{cases} \frac{2r}{\sqrt{r^2 - y^2}} & r > y \\ 0 & r \leq y \end{cases} \quad (6.11)$$

Durch die Einführung der Substitutionen  $\xi = y^2$  und  $\rho = r^2$  können  $g(y) = G(y^2)$  bzw.  $s(r) = S(r^2)$  wie folgt geschrieben werden:

$$\begin{aligned} g(y) &= G(y^2) = G(\xi) \\ &= \int_0^\infty \frac{S(\rho)}{\sqrt{\rho - \xi}} d\rho \\ &= \int_0^\infty K(\xi - \rho) S(\rho) d\rho \end{aligned} \quad (6.12)$$

Wobei wiederum gilt, dass

$$K(\xi - \rho) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{-\xi}} & \xi < 0 \\ 0 & \xi \geq 0 \end{cases} \quad (6.13)$$

Die Anwendung der Fourier-Transformation  $\mathcal{F}$  auf  $K(\lambda)$  und  $S(\lambda)$  liefert

$$\mathcal{F}\{K(\lambda)\} = \frac{1}{\sqrt{-2i\lambda}} \quad (6.14)$$

$$\mathcal{F}\{S(\lambda)\} = -\frac{1}{\pi} \frac{2\pi i}{\sqrt{-2i\lambda}} \quad (6.15)$$

Nach [73] ergibt dies:

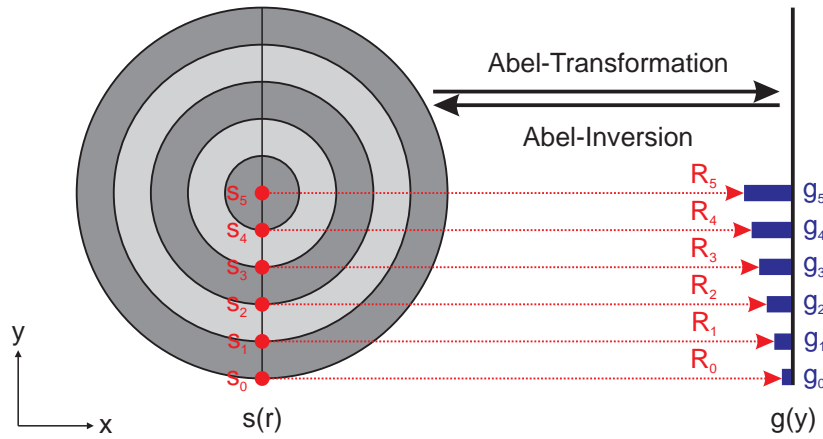
$$S(\rho) = -\frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{dG}{d\xi} \frac{d\xi}{\sqrt{\xi - \rho}} \quad (6.16)$$

Nach erfolgter Rücksubstitution erhält man schließlich einen Ausdruck für die Abel-Inversion:

$$s(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^\infty \frac{dg}{dy} \frac{dy}{\sqrt{y^2 - r^2}} \quad (6.17)$$

### 6.1.2.3 Matrix-Methode

In der Praxis ist die Projektion der Photofragmente (s. Gl. 6.9) nicht durch eine analytische Funktion, sondern als eine Anzahl von Datenpunkten gegeben. Zur Rekonstruktion der ursprünglichen (dreidimensionalen) Newtonkugel kann man sich daher eines geometrischen Verfahrens, der sogenannten *Matrix-Methode*, bedienen [74]. Bei diesem Verfahren wird die dreidimensionale Fragmentverteilung zeilenweise aus den Projektionsdaten unter Verwendung der Abel-Inversion (s. Gl. 6.17) rückgerechnet. Im Gegensatz zu anderen Verfahren, z.B. pBASEX oder Fit-Methoden (s. Abschnitt 6.1.2.4 in diesem Kapitel), werden hierbei keinerlei Modellannahmen bezüglich der Form der Fragmentverteilung getroffen (mit Ausnahme der Zylindersymmetrie). Die



**Abb. 6.4:** Schematische Darstellung eines Schnittes durch die Newtonkugel senkrecht zur z-Achse. Auf Grund der Zylindersymmetrie sind die Intensitäten auf jeweils einem Ring  $s_i$  gleich. Die durch Projektion entstehenden Intensitätswerte werden durch  $g_k$  repräsentiert.

Matrix-Methode eignet sich daher besonders als „visuelle Kontrolle“ für die Güte der in dieser Arbeit standardmäßig verwendeten Fit-Routine.

Abbildung 6.4 zeigt einen Schnitt durch die Newtonkugel bei einem beliebigen  $z$ -Wert senkrecht zur Symmetrie-Achse. Die sich ergebende Scheibe wird in  $N$  konzentrische Kreisringe mit den Radien  $r$  ( $R_{k-1} > r > R_k$ ,  $k = 1 \dots N$ ) unterteilt. Auf Grund der Zylindersymmetrie des Systems ist die Intensität auf einem Kreis  $s_i$  konstant. Durch die Projektion dieser auf die  $yz$ -Ebene ergibt sich daraus eine Zeile des Ion-Image. Die dadurch resultierenden  $N$  Intensitätswerte der Zeilen bei verschiedenen Radien  $R_k$  werden als  $g_k$  bezeichnet und können wie folgt berechnet werden:

$$g_k = \sum_{i=1}^k 2 \left( \sqrt{R_{i-1}^2 - R_k^2} - \sqrt{R_i^2 - R_k^2} \right) s_i = \sum_{i=1}^k a_{ki} \cdot s_i \quad (6.18)$$

Die aus Differenzen von Radien  $R$  bestehenden Terme werden als  $a_{ki}$  bezeichnet. Aus einer durch Projektion entstandenen Zeile ergibt sich ein Gleichungssystem mit  $N$

Unbekannten, das in Matrix-Schreibweise folgendermaßen ausgedrückt werden kann:

$$\underbrace{\begin{pmatrix} g_1 \\ g_2 \\ g_3 \\ \vdots \\ g_N \end{pmatrix}}_{\vec{g}} = \underbrace{\begin{pmatrix} a_{11} & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ a_{21} & a_{22} & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{N1} & a_{N2} & a_{N3} & a_{N4} & \cdots & a_{NN} \end{pmatrix}}_{\mathbf{A}} \cdot \underbrace{\begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_3 \\ \vdots \\ s_N \end{pmatrix}}_{\vec{s}} \quad (6.19)$$

Der Projektionsvektor  $\vec{g}$  ergibt sich aus der Multiplikation des Intensitätsvektors  $\vec{s}$  mit den Werten der Matrix  $\mathbf{A}$ . Kurz:

$$\vec{g} = \mathbf{A} \cdot \vec{s} \quad (6.20)$$

Gleichung 6.20 beschreibt in kompakter Weise die Abel-Transformation. In gleicher Art und Weise lässt sich die Abel-Inversion beschreiben. Diese besteht aus dem Produkt der inversen Koeffizienten-Matrix  $\mathbf{A}^{-1}$  mit dem Projektionsvektor des Ion-Image  $\vec{g}$ .

$$\vec{s} = \mathbf{A}^{-1} \cdot \vec{g} \quad (6.21)$$

Wie aus Gleichung 6.19 zu erkennen ist, handelt es sich bei der Matrix  $\mathbf{A}$  um eine untere Dreiecksmatrix. Es ist ohne Inversion möglich, den Intensitätsvektor  $\vec{s}$  durch sukzessive Substitution zu berechnen. Da es sich bei  $\mathbf{A}$  um eine fast singuläre Matrix handelt, entstehen Probleme bei der Anwendung dieser Methode. Bei der Verwendung des Verfahrens kommt es zu einer starken Verstärkung des Rauschens in der Bildebene der Symmetrieachse.

#### 6.1.2.4 Fit-Methode

Die Verteilung  $f_i(r, \theta)$  für eine Komponente  $i$  des Gesamtsystems kann durch das Produkt Radial-  $I_i(r)$  und Winkelverteilung  $J_i(\theta)$  beschrieben werden. Da der Radialanteil die innere Energieverteilung des Gegenfragmentes widerspiegelt, ist die tatsächliche Kurvenform der von  $I(r)$  vom jeweiligen Photolyseprozess abhängig [1]. Diese wird durch eine Gaußfunktion sehr gut approximiert<sup>1</sup>. Eine aus  $N$  Komponenten bestehen-

<sup>1</sup>Genau genommen ist die Annahme der Gaußförmigkeit der Radialverteilung nur bei sehr langsamen Photolyse-Reaktionen erfüllt, wenn im angeregten Zustand genügend Zeit für eine Equilibrierung

de Gesamtverteilung  $F(r, \theta)$  lässt sich wie folgt beschreiben.

$$F(r, \theta) = \sum_{i=1}^N f_i(r, \theta) = \sum_{i=1}^N I_i(r) \cdot J_i(\theta) = \sum_{i=1}^N A_i \exp \left[ -\frac{(r - r_{i,0})^2}{2\sigma_i^2} \right] \cdot [1 + \beta_i P_2(\cos \Theta)] \quad (6.22)$$

Zur vollständigen Erfassung jedes Betrages  $f_i(r, \theta)$  sind demnach vier Parameter nötig. Der Parameter  $A_i$  stellt ein Maß für die Fläche unter der Kurve, der Parameter  $r_{i,0}$  das Maximum der Geschwindigkeit der Fragmente  $i$ ,  $\sigma_i$  die Standardabweichung und  $\beta_i$  den Anisotropieparameter dar.

Das in dieser Arbeit angewandte Fit-Verfahren zur Auswertung von Velocity-Map Ion-Images [88] verwendet das Konzept der Vorwärtsfaltung und basiert auf einem *Levenberg-Marquardt*-Algorithmus [89,90]. Dieser setzt einen normalverteilten Messfehler voraus. Bei Event-gerechneten Ion-Images geht unterhalb einer bestimmten Ereignisdichte diese Normalverteilung in eine Poisson-Verteilung über, so dass in diesem Fall auf eine modifizierte Simplex-Routine (basierend auf [91]) zurückgegriffen werden muss<sup>2</sup>. Mit Hilfe der Gesamtverteilungsfunktion  $F(r, \theta)$  (s. Gl. 6.22) wird ein Startwert generiert und durch Abel-Transformation (s. Gl. 6.9) in dessen Projektion  $\mathbf{G}^{Sim}$  (simuliertes Ion-Image) überführt. An dieser Stelle kann bei Bedarf ein gleichmäßiger Offset als zusätzliche Einflussgröße eingeführt werden (vgl. Abschnitt 6.1.1.2). Diese Simulation wird mit den experimentellen Daten  $\mathbf{G}^{Exp}$  verglichen und alle Parameter optimiert. Dies führt zu einem neuen Satz von Fit-Parametern die nun iterativ angepasst werden. Für jeden Iterations-Schritt ist die Standardabweichung  $\chi$  gegeben durch

$$\chi = \|\mathbf{G}^{Exp} - \mathbf{G}^{Sim}\| \quad (6.23)$$

---

aller inneren Freiheitsgrade zur Verfügung steht. Je schneller der Zerfallsprozess abläuft, desto mehr kann die tatsächliche Kurvenform vom gaußschen Verhalten abweichen, da sie dann hauptsächlich von der Topologie der beteiligten Potentialflächen abhängt. Die in dieser Arbeit diskutierten photochemischen Zerfallsprozesse sind ausnahmslos sehr gut durch Gaußkurven zu beschreiben.

<sup>2</sup>Es ist sichergestellt, dass alle in dieser Arbeit nach dem Event-Counting Verfahren aufgenommenen Ion-Images normalverteilte Fehler aufweisen, d. h., der schnellere Levenberg-Marquardt-Algorithmus verwendet werden kann.

und dient als Güteparameter. Als Konvergenzkriterium hat sich in der praktischen Anwendung

$$\frac{\Delta\chi^2}{\chi^2} = 10^{-5} \quad (6.24)$$

bewährt.

Der Vorteil dieser Routine liegt zum einen darin begründet, dass durch vollständige Vermeidung der Abel-Inversion keine singularitätsbedingte Rauschverstärkung zu verzeichnen ist. Des Weiteren können für *alle* Einzelkomponenten  $f_i(r, \theta)$  vollständige Parametersätze erhalten werden (auch Anisotropieparameter  $\beta_i$ ; vgl. dazu Abschnitt 6.1.2.1).

### 6.1.3 Verteilungsfunktionen

Nach erfolgter Rekonstruktion der dreidimensionalen Fragmentverteilung ist es nunmehr möglich, Winkel- und Geschwindigkeitsverteilung zu extrahieren. Dazu ist eine Transformation der Gesamtverteilung  $F(x, y, z)$  von kartesischen in Kugelkoordinaten  $F(r, \phi, \theta)$  (vgl. Abb. 2.1) unter Verwendung der Transformationsvorschrift

$$x = r \cdot \sin \theta \cos \phi \quad (6.25)$$

$$y = r \cdot \sin \theta \sin \phi \quad (6.26)$$

$$z = r \cdot \cos \theta \quad (6.27)$$

mit den jeweiligen Wertebereichen

$$0 < r < \infty \quad (6.28)$$

$$0 < \theta < \pi \quad (6.29)$$

$$0 < \phi < 2\pi \quad (6.30)$$

nötig. Die Transformation des für die spätere Integration notwendigen Volumenelements  $dV = dx \cdot dy \cdot dz$  erfolgt mit Hilfe der entsprechenden *Jacobi*-Determinante

$J$ :

$$\begin{aligned}
 dV(x, y, z) &= J dV(r, \theta, \phi) = \left| \frac{\partial(x, y, z)}{\partial(r, \theta, \phi)} \right| dV(r, \theta, \phi) \\
 &= \left| \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi & r \cos \theta \cos \phi & -r \sin \theta \sin \phi \\ \sin \theta \sin \phi & r \cos \theta \sin \phi & r \sin \theta \cos \phi \\ \cos \theta & -r \sin \theta & 0 \end{pmatrix} \right| dV(r, \theta, \phi) \\
 &= r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi
 \end{aligned} \tag{6.31}$$

Wegen der vorhandenen Zylindersymmetrie kann die Integration über  $\phi$  vorab durchgeführt werden und Gleichung 6.31 vereinfacht sich zu:

$$dV(r, \theta, \phi) = 2\pi r^2 \sin \theta dr d\theta \tag{6.32}$$

Aus der durch die Rekonstruktion gewonnenen Fragmentverteilung wird ein Schnitt  $F(y, z)$  parallel zur Symmetrieachse  $z$  errechnet, der symmetriebedingt die vollständige Information über die Fragmentverteilung beinhaltet. Auf Grund der Proportionalität zwischen Radius  $r$  und Geschwindigkeit  $v$  (s. Kap. 4.2.2.3 & 8.4) ist es zweckmäßig, durch die Beziehungen

$$y = r \cos \theta \tag{6.33}$$

$$z = r \sin \theta \tag{6.34}$$

$$r = \sqrt{y^2 + z^2} \tag{6.35}$$

in Polarkoordinaten ( $F(r, \theta)$ ) zu transformieren und den Zusammenhang zwischen Radius und Geschwindigkeit herzustellen ( $F(v, \theta)$ ). Daraus ergeben sich aus der allgemeinen Verteilungsfunktion  $I(v, \theta)$ , durch Winkel- bzw. Geschwindigkeitsintegration, die entsprechenden Verteilungsfunktionen (eine alternative Darstellung in Abhängigkeit von  $\cos \theta$  findet sich beispielsweise in [8]).

$$I(v) = \int_0^\pi 2\pi v^2 \sin \theta F(v, \theta) d\theta \tag{6.36}$$

$$I(\theta) = \int_0^\infty 2\pi v^2 \sin \theta F(v, \theta) dv \tag{6.37}$$

Daraus können die Werte für die wahrscheinlichste Geschwindigkeit  $v_W$  sowie der Erwartungswert  $\langle v \rangle$  und die entsprechende kinetische Energie  $\langle E_{kin} \rangle$  errechnet werden.

$$v_W = I^{-1}(v) \Big|_{\frac{dI(v)}{dv}=0} \quad (6.38)$$

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v I(v) dv \quad (6.39)$$

$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m \int_0^\infty v^2 I(v) dv \quad (6.40)$$

## 6.2 3D-REMPI-Spektren

Die Auswertung der 3D-REMPI-Spektren ( $r$ - $\lambda$ -Map) erfolgt prinzipiell ähnlich zu den VMI-Images durch Vorwärtsfaltung (s. Gl. 6.9) und wurde in einer Vorgängerarbeit ausführlichst und detailliert erläutert [6].

Ein Beitrag  $i$  zu einem theoretischen  $r$ - bzw.  $\alpha$ - $\lambda$ -Map lässt sich gut mit einer gaußförmigen Verteilungsfunktion der Form

$$I(v_i, \theta, \phi) = A_i \cdot e^{-\frac{(v_i - v_{0,i})^2}{2\sigma_i^2}} [1 + \beta_i P_2(\cos \theta)] \quad (6.41)$$

beschreiben (vgl Gl. 6.22). Mit

$$v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} \quad (6.42)$$

$$P_2(\cos \theta) = \frac{1}{2} \left( \frac{3v_z^2}{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} - 1 \right) \quad (6.43)$$

lässt sich Gleichung 6.41 von Kugel- in kartesische Koordinaten transformieren:

$$I(v_x, v_y, v_z) = A \cdot e^{-\frac{(\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} - v_0)^2}{2\sigma^2}} \left[ 1 + \frac{1}{2} \beta \left( \frac{3v_z^2}{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} - 1 \right) \right] \quad (6.44)$$

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird auf die Indizierung der Komponenten  $i$  verzichtet. Gleichung 6.44 beschreibt aber genau einen Beitrag (Produktzustand) des 3D-REMPIs. Dabei ist  $v_z$  parallel zum Feldvektor  $\vec{E}$  des Photolyselaser gelegen, während  $v_y$  parallel zum Wellenvektor  $\vec{k}$  des Ionisationslaser (s. Bezugssystem in Abb. 3.3) ausgerichtet ist. Die jeweiligen Ion-Map Verteilungen  $I(r, \lambda)$  und  $I(\alpha, \lambda)$  ergeben sich somit aus der Lösung der Integrale

$$I(r, \lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I(v_x, v_y, v_z) \delta(f(v_y)) \delta(g(r)) dv_x dv_y dv_z \quad (6.45)$$

$$I(\alpha, \lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I(v_x, v_y, v_z) \delta(f(v_y)) \delta(h(\alpha)) dv_x dv_y dv_z \quad (6.46)$$



mit

$$f(v_y) = \lambda - \lambda_0 \left(1 - \frac{v_y}{c}\right) \quad (6.47)$$

$$g(r) = r - \sqrt{v_y^2 + v_z^2} \quad (6.48)$$

$$h(\alpha) = \alpha - (\operatorname{sgn} v_z + 1 - |\operatorname{sgn} v_z|) \arccos \left( \frac{v_y}{\sqrt{v_y^2 + v_z^2}} \right) \quad (6.49)$$

Durch Linearisierung der Gleichungen 6.47 und 6.48 mittels *Taylor-Entwicklung* (Abbruch nach dem zweiten Glied) an den Nullstellen

$$v_{y,0} = c \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_0}\right) \quad (6.50)$$

$$v_{z,0} = \sqrt{r^2 - v_{x,0}^2} \quad (6.51)$$

vereinfacht sich der Ausdruck für die  $r$ - $\lambda$ -Map Intensitätsverteilung aus Gleichung 6.45 auf:

$$I(r, \lambda) = \frac{2rc}{\lambda_0 \sqrt{r^2 - v_{y,0}^2}} \int_{-\infty}^{\infty} I(v_{x,0}, v_{y,0}, v_{z,0}) dv_y \quad (6.52)$$

Ein analoges Vorgehen für  $I(\alpha, \lambda)$  (Gl. 6.46) mit den Nullstellen

$$v_{z,0} = v_{y,0} \tan \alpha \quad (6.53)$$

und  $v_{y,0}$  aus Gleichung 6.50 ergibt für das  $\alpha$ - $\lambda$ -Map:

$$I(\alpha, \lambda) = B \cdot \left| \frac{c \cdot v_{y,0}}{\lambda_0 \cos^2 \alpha} \int_{-\infty}^{\infty} I(v_{x,0}, v_{y,0}, v_{z,0}) dv_x \right| \quad (6.54)$$

Daraus ergibt sich, dass die Funktion  $I(\alpha, \lambda)$  für die Winkel  $\alpha = 90^\circ$  und  $270^\circ$  nicht definiert ist. Im Gegensatz zu der Verteilungsfunktion des  $r$ - $\lambda$ -Maps, spielt bei der Berechnung von  $I(\alpha, \lambda)$  die Richtung des Wellenvektors  $\vec{k}$  bezüglich  $\vec{v}_y$  eine entscheidende Rolle. Diesem Umstand wird durch den Vorfaktor

$$B = \Theta[\pm(\lambda - \lambda_0) \cos \alpha] \quad (6.55)$$

Rechnung getragen, wobei  $\Theta$  die *Heaviside-Funktion* repräsentiert. Bei paralleler Ausrichtung von  $\vec{k}$  und  $\vec{v}_y$  gilt das „+“ -Zeichen, bei antiparalleler das „-“ -Zeichen.

Zur Auswertung wird angenommen, dass sich das  $r$ - $\lambda$ -Map als Summe der in Gleichung 6.52 angesetzten Verteilungsfunktion beschreiben lässt (je eine Komponente  $i$

pro Produktzustand). Zur vollständigen Beschreibung werden pro Funktion fünf Parameter benötigt: Die Amplitude  $A_i$ , der Erwartungswert der Geschwindigkeit  $v_{i,0}$ , die Standardabweichung  $\sigma_i$ , der Anisotropieparameter  $\beta_i$  und die spektrale Position  $\lambda_0$  des Übergangs<sup>3</sup>. Die Auswertung erfolgt in ähnlicher Weise wie die der Ion-Images unter Zuhilfenahme eines sehr effizienten (es können bis zu 500 Parameter gleichzeitig, bei sehr kurzer Konvergenz-Zeit ( $t_{konv} < 2$  min Daten-Matrix:  $450 \times 4950$ , Intel i5, 4GB RAM) optimiert werden) iterativen Fit-Algorithmus [88] (s. Abschnitt 6.1.2.4). Die simulierten Verteilungsfunktionen werden so lange iterativ optimiert, bis die Abweichung  $\chi$  zu den gemessenen Daten nicht mehr wesentlich verbessert werden kann.

Die Auswertung der  $\alpha$ - $\lambda$ -Maps erfolgt in dieser Arbeit noch manuell, soll aber in Zukunft in die Fit-Routine eingebunden werden. Dazu wird eine Standardverteilung  $I(\alpha, \lambda, \beta)$  in Schritten von  $\Delta\beta = 0,1$  (mit  $-1 \leq \beta \leq 0$  oder  $0 \leq \beta \leq 2$ ) berechnet und anschließend über alle  $\lambda$  integriert und normiert:

$$I(\alpha, \beta) = \frac{\int_{\lambda} I(\alpha, \lambda, \beta) d\lambda}{\int_{\lambda} \int_{\alpha=0}^{2\pi} I(\alpha, \lambda, \beta) d\lambda d\alpha} \quad (6.56)$$

Die dafür benötigten Parameter lassen sich z. B. aus VMI Messungen erhalten<sup>4</sup>. Gleiches erfolgt im experimentellen  $\alpha$ - $\lambda$ -Map. Dabei muss der Integrationsbereich für  $\lambda$  so gewählt werden, dass die vollständige Verteilung der Komponente  $i$  erfasst wird aber keine Überlappung mit anderen Produktzuständen erfolgt (dies limitiert die Auswertung auf „isolierte“ Übergänge). Im Anschluss wird für jeden Wert  $\beta_i$  die Standardabweichung  $\sigma_{exp}$  der Verteilungsfunktion  $I(\alpha, \beta)$  berechnet und mit ihrem Pendant der anisotropieabhängigen theoretischen Funktion  $\sigma(\beta_i)_{theo}$  verglichen. Am Optimum gilt, dass

$$\chi = |\sigma_{exp} - \sigma_{theo}(\beta_i)| \quad (6.57)$$

minimal sein muss. Auf diese Weise lässt sich der Anisotropieparameter des gewählten Übergangs auf maximal  $\pm 0,1$  Genauigkeit<sup>5</sup> ermitteln.

<sup>3</sup>Diese können in der Regel aus einer Datenbank [92] entnommen oder mit Hilfe der entsprechenden spektroskopischen Konstanten (z. B. [93]) berechnet werden.

<sup>4</sup>Es müssen allerdings über den gesamten untersuchten Bereich in etwa ähnliche Werte für Breite, Geschwindigkeit, etc vorliegen.

<sup>5</sup>Neben dem gewählten Wert für  $\Delta\beta$  ist auch die Güte der gewählten theoretischen Verteilung  $I(\alpha, \lambda, \beta)$  ausschlaggebend für die Genauigkeit.

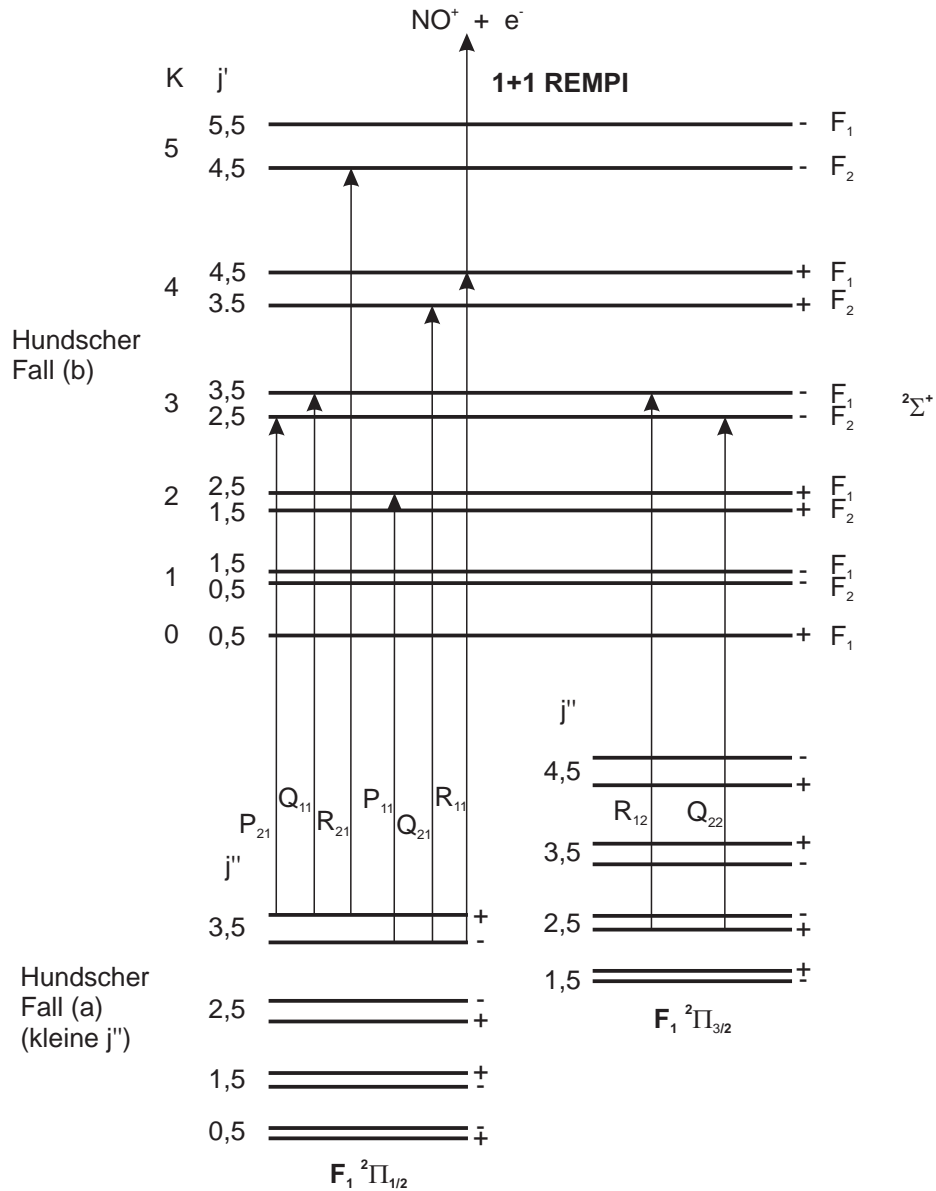
# 7 NO als Sonde zur Untersuchung photodissoziativer Reaktionen

Viele (an)organische Nitrosyle besitzen photolabile X-NO Bindungen, deren Photo-dissoziationsdynamik seit längerem von Interesse ist. Viele Studien verwenden als Nachweis-Fragment NO, da es zum einen leicht nachzuweisen ist (es existiert ein sehr gut zugänglicher und charakterisierter (1+1) REMPI-Prozess unter Ausnutzung des  $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_{\frac{1}{2},\frac{3}{2}}$ ) [94,95] und zum anderen das Rotationsspektrum eine starke Struktur aufweist, was eine verhältnismäßig leichte Trennung der einzelnen Produktzustände ermöglicht. Gleichzeitig ist es in einem spektral leicht zugänglichen Bereich angesiedelt. So lassen sich zwischen 220 – 237,25 nm die Rotationsübergänge (bis mindestens  $j'' = 80$ ) der ersten fünf Schwingungszustände, teilweise mit redundanter Information, abfragen und bieten so die Möglichkeit eines breitgefächerten Überblicks bei gleichzeitig hoher Informationsdichte.

## 7.1 Energieniveauschema & Rotationsübergänge

Stickstoffmonoxid ist eines der wenigen, bei Raumtemperatur stabilen Hauptgruppen-Oxide mit radikalischem Charakter (ungerader Elektronenzahl) und daraus resultierendem Gesamtspin von  $S = \frac{1}{2}$ . Daraus ergeben sich zwei Einstellmöglichkeiten des Elektronenspins bezüglich der Molekülachse ( $\Sigma \pm \frac{1}{2}$ ). Da das ungepaarte Elektron ein antibindendes  $\pi$ -Molekülorbital besetzt, lässt es sich mit  $IE = 9,25$  eV leicht abionisieren [96].

Das in Abbildung 7.1 gezeigte Energieniveauschema veranschaulicht den Grund- und ersten angeregten Zustand des NO-Radikals, der für den Nachweis über einen

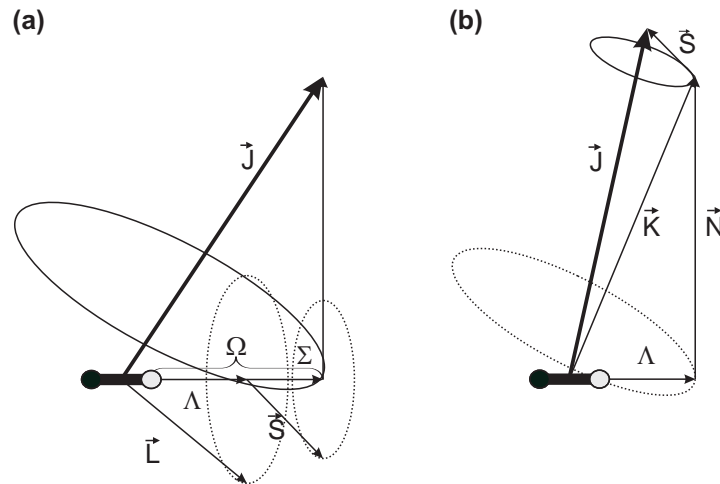


**Abb. 7.1:** Energieniveau-Schema von Stickstoffmonoxid. Skizziert sind einige Rotationsübergänge und ein exemplarischer (1+1) REMPI-Prozess über den  $2\Sigma^+$  Zwischenzustand.

(1+1) REMPI-Prozess genutzt wird.

Im elektronischen Grundzustand des Moleküls beträgt die Projektion des Drehimpulsvektors auf die Kern-Kern Verbindungsachse  $\Lambda = 1$ . Resultierend aus der Spin-Bahn-Kopplung  $\Omega$ , gegeben durch

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma| \quad (7.1)$$



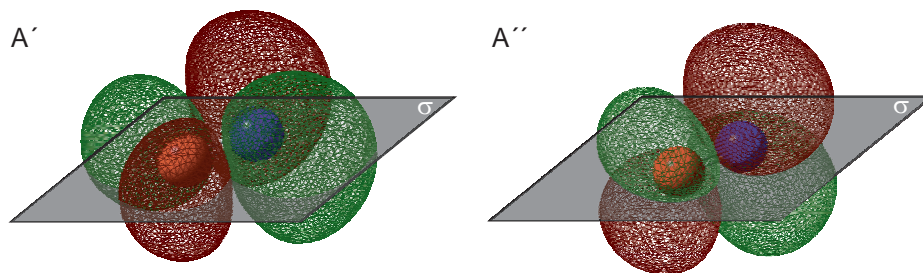
**Abb. 7.2:** (a): Vektor-Diagramm des ersten Hundschen Kopplungsfalls. Die Nutation der Figuren-Achse wird durch die durchgezogene Ellipse angedeutet. Die viel schnellere Kreisbewegung des Drehimpulsvektors  $\vec{L}$  und  $\vec{S}$  um die Kern-Kern Verbindungsachse wird durch die gestrichelten Ellipsen demonstriert [93].

(b): Vektor-Diagramm des zweiten Hundschen Kopplungsfalls. Die Nutation der Figuren-Achse, dargestellt durch die durchgezogene Ellipse, ist schneller als die Kreisbewegung von  $\vec{K}$  und  $\vec{S}$  um  $\vec{J}$  [93].

ergeben sich zwei mögliche Konfigurationen  $F_1 \ ^2\Pi_{1/2}$  und  $F_1 \ ^2\Pi_{3/2}$ . Ersterer Zustand liegt etwa  $123\text{ cm}^{-1}$  tiefer als das  $^2\Pi_{3/2}$ -Niveau. Für kleine Rotationsquantenzahlen  $j''$  folgt der Grundzustand dem ersten Hundschen Kopplungsfall, bei dem angenommen wird, dass die Wechselwirkung der Kern-Rotation mit der Elektronen-Bewegung sehr schwach, die Bewegung der Elektronen selbst aber stark mit der Kern-Kern Verbindungsachse gekoppelt ist (s. Abb. 7.2 (a)). Dadurch kann die Rotationsquantenzahl folgende Werte annehmen:

$$j'' = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \dots \quad (7.2)$$

Die Wechselwirkung zwischen der Kern-Rotation und dem Drehimpulsvektor wird im ersten Hundschen Kopplungsfall vernachlässigt. Für größere Rotationsgeschwindigkeiten muss die Wechselwirkung jedoch in die Überlegungen mit einbezogen werden. Sie bewirkt eine, als  *$\Lambda$ -type doubling* bezeichnete Aufspaltung der Rotationszustände  $j''$  in zwei Komponenten unterschiedlicher Symmetrie (+ und -), welche in der Punktgruppe



**Abb. 7.3:** Symmetrie-Klassifizierung des einfach besetzten HOMO Orbitals von NO in der Punktgruppe  $C_s$ . Liegt das  $\pi$  Orbital in der Ebene, herrscht bzgl. der  $\sigma$  Spiegelebene  $A'$ -Symmetrie, bei senkrechter Orientierung  $A''$ -Symmetrie.

$C_s$  mit den irreduziblen Darstellungen  $A'$  und  $A''$  klassifiziert werden können [97]. Im Fall von  $A'$  liegt das einfach besetzte  $\pi$ -Orbital in der Symmetrieebene, im Fall von  $A''$  senkrecht dazu (s. Abb. 7.3). Die Größe der Separation nimmt mit zunehmender Rotationsenergie zu (s. Abb. 7.2).

Für den ersten angeregten Zustand  $^2\Sigma^+$  beträgt  $\Lambda = 0$ . Hier kommt der zweite Hundzsche Kopplungsfall zum Tragen (s. Abb. 7.2 (b)). Das heißt, für  $\Lambda = 0$  und  $\Sigma \neq 0$  ist der Spinvektor  $\vec{S}$  nicht an die intramolekulare Achse gekoppelt. Das bedeutet weiter, dass in diesem Fall  $\Omega$  nicht definiert ist. Stattdessen koppelt  $\Lambda$ , zusammen mit dem Drehimpulsvektor der Molekülrotation  $\vec{N}$ , zum Drehimpuls Vektor  $\vec{K}$ . Der Gesamtdrehimpuls  $\vec{J}$  wird durch  $\vec{K}$  und  $\vec{S}$  gebildet. Daraus resultierend kann in diesem zweiten Fall die Rotationsquantenzahl folgende Werte annehmen:

$$j'' = (K + S), (K + S - 1), (K + S - 2), \dots, |K - S| \quad (7.3)$$

Im Fall von NO erhält man für jeden Drehimpuls  $K$  zwei Werte mit gleicher Symmetrie ( $K + \frac{1}{2}$  und  $K - \frac{1}{2}$ ). Eine detailliertere Erläuterung der Energiezustände findet sich in [93, 97].

Aus diesen Überlegungen resultieren nach den Auswahlregeln für elektronische Einphotonen-Übergänge ( $\Delta j = 0, \pm 1$ ; Änderung der Symmetrie) zwölf verschiedene Rotationszweige (vier pro Spin-Bahn Zustand) von denen jeweils vier Paare spektral überlagern (s. Tab. 7.1). Zudem sind alle Rotationszweige hinsichtlich der jeweiligen  $\Lambda$ -Dublett Symmetrie eindeutig klassifiziert.

Rot.-Zweig	Spin-Bahn Zustand	$\Lambda$
$P_{11}$		$A'$
$Q_{11}, P_{21}$	${}^2\Pi_{\frac{1}{2}}$	$A''$
$R_{11}, Q_{21}$		$A'$
$R_{21}$		$A''$
$P_{12}$		$A'$
$Q_{12}, P_{22}$	${}^2\Pi_{\frac{3}{2}}$	$A''$
$R_{12}, Q_{22}$		$A'$
$R_{22}$		$A''$

**Tab. 7.1:** Die aus dem  $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_{\frac{1}{2},\frac{3}{2}}$  Übergang resultierenden Rotationszweige mit den zugehörigen Spin-Bahn und  $\Lambda$ -Dublett Zuständen.

## 7.2 Besetzungsverteilung & experimentelle Randbedingungen

Der allgemeine Zusammenhang zwischen der Rotations-Besetzungsverteilung von NO im Grundzustand und den jeweiligen Übergangsintensitäten ist seit Jahren durch mehrere Gruppen bekannt und hinreichend belegt [98–103]. Der für den (1+1) REMPI-Prozess verwendete  ${}^2\Sigma^+$  Zustand besitzt einen Einphotonen-Absorptionsquerschnitt von  $\sigma_{2\Sigma^+} \approx 10^{-16} \text{ cm}^2$  bei einer Lebensdauer von etwa 216 ns [94, 104, 105]. Damit ist dieser Übergang um etwa drei Größenordnungen intensiver als der der Ionisation aus dem  ${}^2\Sigma^+$ -Zustand ( $\sigma_{2\Sigma^+ \rightarrow \text{Ion}} = 7 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ ) [94], was die für das Experiment benötigte hohe Photonendichte erklärt. Diese kann aber zu Problemen bezüglich einer unerwünschten Teilsättigung des Zwischenzustands führen<sup>1</sup>. Zu deren Vermeidung kann auf einen gemischten (1+1') REMPI-Prozess zurückgegriffen werden, bei der man für die Besetzung des Zwischenzustands bzw. für den folgenden Ionisations-Schritt Photonen unterschiedlicher Wellenlänge verwendet. Dabei wird die Energie des „1“ Photons

<sup>1</sup>Das es auch im Fall der Teilsättigung noch möglich ist akkurate Rotationsverteilung zu erhalten, konnte durch detaillierte Studien von Jacobs et al. belegt werden [95, 106].

zum Abfragen der Rotationsniveaus gescannt und die des Ionisationsquants festgehalten (off-resonance). Die Intensitäten werden spezifisch auf die Absorptionsquerschnitte angeglichen um Sättigungseffekte zu vermeiden [107, 108] und zeitlich so abgestimmt, dass das „1“ Photon innerhalb der 216 ns Lebensdauer des  $^2\Sigma^+$  Zustands absorbiert wird<sup>2</sup>.

Die Ionisation der NO-Fragmente wurde in dieser Arbeit mittels (1+1) REMPI bei einer Laserenergie von etwa  $200 - 500 \mu\text{J Puls}^{-1}$  durchgeführt. In diesem Bereich zeigt die Abhängigkeit der Laserintensität von der Signalintensität ein lineares Verhalten, das heißt, die Anregung in den Zwischenzustand kann als vollständig gesättigt angesehen werden [6]. Das bedeutet, für die untersuchten Einphotonen-Dissoziationen ist die Intensität  $I_{\text{REMPI}}$  im REMPI-Spektrum proportional zur Besetzungszahl  $N_{v'',j''}$  des Ausgangszustands, der Photolyselaserintensität  $I_{\text{Photolyse}}$  und dem Photonenfluss der Ionisation  $I_{\text{Ion}}$

$$I_{\text{REMPI}} \propto N_{v'',j''} I_{\text{Photolyse}} I_{\text{Ion}} \quad (7.4)$$

Auf Grund der (vollständigen) Sättigung des REMPI-Prozesses müssen die Übergangsintensitäten nicht mit Rotationsübergangswahrscheinlichkeiten (Hönl-London-Faktoren) gewichtet werden.

## 7.3 Innere Energie

Zur Berechnung der skalaren Erhaltungsgrößen aus Kapitel 2.1 muss die innere Energie von NO bekannt sein. Aus den Linienpositionen im REMPI-Spektrum lassen sich Spin-Bahn-, Schwingungs- und Rotationszustand bestimmen (z. B. unter Verwendung von

---

<sup>2</sup>Dies kann auch zur Vermeidung eines unerwünschten (1'+1) REMPIs genutzt werden, sollte die „off-resonance“ Bedingung der Ionisations-Wellenlänge nicht eingehalten werden können. Die Laserpulse (Pulsdauer je nach verwendetem System zwischen 10-20 ns) werden dabei so eingestellt, dass sie zeitlich nicht überlappen.



[92]) und daraus die inneren Freiheitsgrade berechnen [93, 97, 100].

$$E_{int}^{NO} = E_{vib}^{NO} + E_{rot}^{NO} \quad (7.5)$$

$$E_{vib}^{NO}(v'') = \bar{v} \left( v'' + \frac{1}{2} \right) - \bar{v}x_e \left( v'' + \frac{1}{2} \right)^2 - \bar{v}y_e \left( v'' + \frac{1}{2} \right)^3 - E_{vib}^{NO}(0) \quad (7.6)$$

$$E_{rot}^{NO}(v'', j'') = B_v \left[ \left( j'' - \frac{1}{2} \right) \left( j'' + \frac{3}{2} \right) \pm \frac{1}{2} X \right] \quad (7.7)$$

$$B_v = B_e - \alpha_e \left( v'' + \frac{1}{2} \right) \quad (7.8)$$

$$X = \left[ 4 \left( j'' + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{A_v}{B_e - \alpha_e \left( v'' + \frac{1}{2} \right)} \left( \frac{A_v}{B_e - \alpha_e \left( v'' + \frac{1}{2} \right)} - 4 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (7.9)$$

Der Tatsache, dass bei NO im Grundzustand zwei verschiedene Spin-Bahn-Zustände ( $\text{NO}(^2\Pi_\Omega; \Omega = \frac{1}{2}, \frac{3}{2})$ ) möglich sind und damit zwei unterschiedliche elektronische Energien  $E_{el}^{NO}$ , wird durch die Schaffung eines virtuellen (Grundzustands) Niveaus mit  $E_{el}^{NO} = 0$  und einer entsprechenden Korrektur bezüglich der Rotationsenergie des jeweiligen Spin-Bahn-Zustandes Rechnung getragen. Für den  $F_1 \text{ NO}(^2\Pi_{\frac{1}{2}})$  Zustand gilt in Gleichung 7.8 das „-“ Zeichen und dementsprechend das „+“ Zeichen für den  $F_2 \text{ NO}(^2\Pi_{\frac{3}{2}})$  [93, 97]. Alle für die Berechnung der inneren Energie benötigten Daten sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst. Die Einführung des virtuellen Grundzustands hat den Vorteil, dass bei beiden Spin-Bahn-Zuständen mit nur einem Satz spektroskopischer

---

### Spektroskopische Konstanten

---

$\bar{v}/\text{cm}^{-1}$	1903,5
$x_e/\text{cm}$	$7,3391 \cdot 10^{-3}$
$y_e/\text{cm}$	$6,33042 \cdot 10^{-7}$
$B_e/\text{cm}^{-1}$	1,7046
$\alpha_e$	0,0178
$A_v$	123,03716

---

**Tab. 7.2:** Spektroskopische Konstanten zur Berechnung der inneren Energie von NO in den beiden möglichen Spin-Bahn-Zuständen  $\text{NO}(^2\Pi_\Omega; \Omega = \frac{1}{2}, \frac{3}{2})$ . Detaillierte Informationen zu den Werten und der Berechnung finden sich in [93, 97, 100].

Konstanten gerechnet werden kann. Es ist allerdings zu beachten, dass dadurch bei

den untersten Rotationsquantenzahlen des  $F_1$   $\text{NO}(^2\Pi_{1/2})$  Zustands negative Energien auftreten, so dass es in manchen Fällen sinnvoller ist, das Bezugsniveau auf den energetisch tieferen  $F_1$   $\text{NO}(^2\Pi_{1/2})$  Zustand unter Korrektur der entsprechenden Rotationsenergie in Gleichung 7.8 durch Addition von  $59,82\text{ cm}^{-1}$  für  $F_1$   $\text{NO}(^2\Pi_{1/2})$  bzw. Subtraktion von  $119,64\text{ cm}^{-1}$  für  $F_2$   $\text{NO}(^2\Pi_{3/2})$  festzulegen.

# 8 Charakterisierung & Kalibrierung der VMI-Apparatur

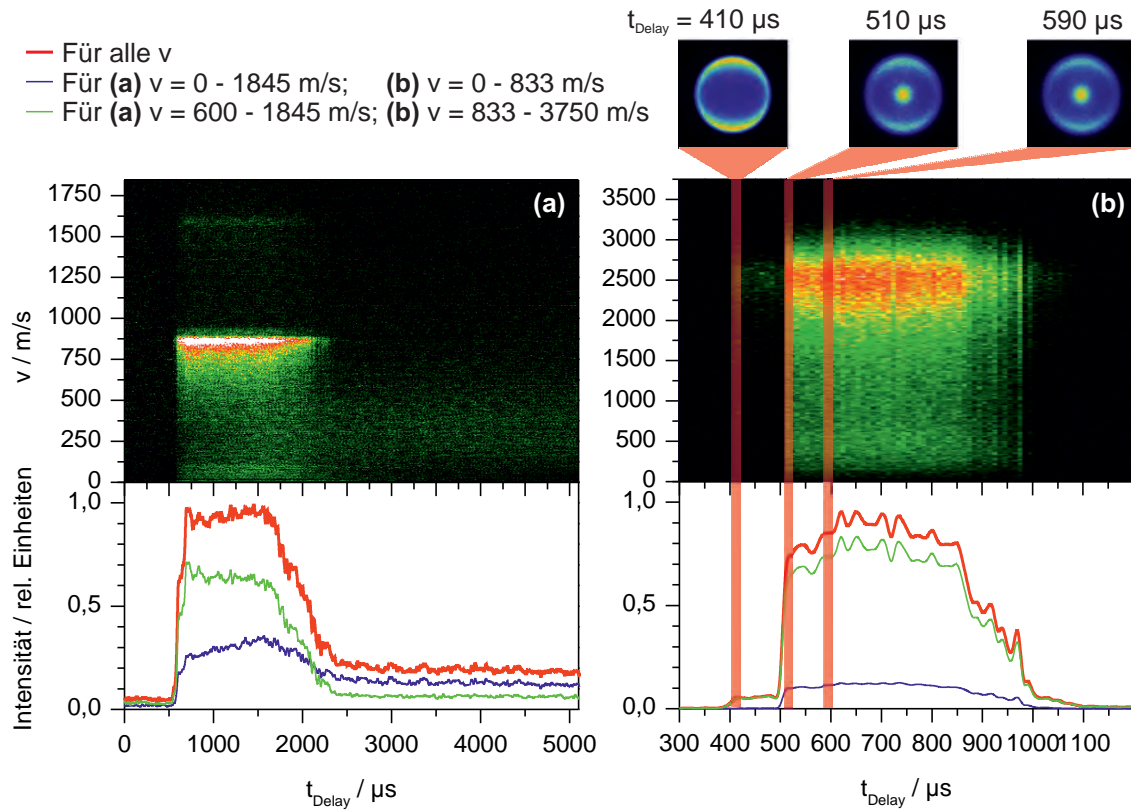
Zur Durchführung von Experimenten (mit  $\text{NO}_2$  und t-Butylnitrit) bedarf es einer genauen Charakterisierung und Kalibrierung des neu gestalteten Messaufbaus, so dass zum einen artefaktfreie und reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden können und zum anderen eine Beziehung zwischen den Radien der gemessenen Ion-Images bzw. 3D-REMPIs und der Geschwindigkeit (bzw. kinetischen Energie) der Photolysefragmente hergestellt werden kann. Als Hauptmodell-System dient NO aus der Photolyse von  $\text{NO}_2$  aus dem  $^2B_2$ -Zustand (s. Kap. 9). Die besondere Eignung dieses Moleküls für Charakterisierung und Kalibrierung resultiert aus der Tatsache, dass von Stickstoffmonoxid bzw. Sauerstoff als Gegenfragment, alle relevanten Parameter (energetische Lage der Übergänge, innere Energien, theoretische Geschwindigkeiten, etc.) hinreichend genau bekannt sind und dadurch eine einfache Bestimmung der Apparate-Funktionen möglich ist (siehe Abschnitt 8.4 in diesem Kapitel). Die genaue Dynamik dieses photolytischen Zerfalls sowie die allgemeinen experimentellen Konditionen sind für die Charakterisierung nicht von Belang, werden aber in Kapitel 9 ausführlich diskutiert.

## 8.1 Molekularstrahl-Zeit-Profil - Signalkonditionierung & ideale Messbedingungen

Der durch adiabatische Expansion erzeugte Molekularstrahl besitzt, abhängig von der eingestellten Öffnungszeit der Düse, eine bestimmte zeitliche Länge, bezogen auf den Laserpuls für Photolyse und/oder Ionisation. Nur in diesem Zeitfenster ist es möglich

Experimente durchzuführen. Gleichzeitig ist es wichtig den Gaseintrag in die Apparatur, das heißt, die Dauer der Düsenöffnung so gering wie möglich zu halten, um ein gutes Vakuum und damit kollisionsfreie Bedingungen im Experiment zu gewährleisten. Für eine artefaktfreie Messung ist es des Weiteren wichtig, den exakten Zeitpunkt (Ort) an dem der Photolyselaser den Molekularstrahl kreuzt, zu bestimmen. In einer früheren Arbeit [6] wurde dieses Problem schon einmal diskutiert.

In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, dass etwaige zusätzliche Signalbeiträge, seien es Cluster (s. dazu Kap. 11) oder anderweitige Artefakte, durch eine gezielte Analyse der Molekularstrahl-Zeit-Profile identifiziert und durch Einstellen geeigneter Messbedingungen (weitestgehend) vermieden werden können. Wie in Kapitel 3.2 bereits beschrieben, existieren in einem Überschall-Düsenstrahl Bereiche, in denen die Abkühlung der Moleküle besonders effektiv erfolgt. Gleichzeitig ist zu beachten, dass, sollte es bei der zu untersuchenden Substanz zu einer Clusterung der Monomeren kommen, auf Grund des beschriebenen velocity-slips, Aggregate mit höherer Masse wegen ihrer niedrigeren Geschwindigkeit, zeitlich gesehen später im Düsenstrahl auftreten (s. Kap. 3.2.2). Aus diesen Punkten erschließt sich die Notwendigkeit, das exakte Molekularstrahl-Zeit-Profil zu kennen. An zwei unabhängigen Beispielen soll die Vorgehensweise und die dabei auftretenden Effekte beschrieben werden. Es ist zu beachten, dass die so ermittelten Konditionen stark von äusseren Bedingungen, wie Analyt, Seed-Gas, Stagnationsdruck, Zustand der Düse, Abstand der Düse vom Skimmer oder der Düsensentemperatur abhängen und bei jeder Veränderung (aber auch nur dann) neu zu bestimmen sind. Abbildung 8.1 zeigt typische Zeitprofile von NO-Fragmenten aus der Photolyse von NO<sub>2</sub> bzw. aus der photolytischen Spaltung von t-Butylnitrit aus dem S<sub>2</sub>-Zustand. Beiden Bildausschnitten ist gemeinsam, dass die, mit Hilfe der IOTA ONE<sup>®</sup> Düsensteuerung eingestellte Öffnungszeit in der Realität in etwa den doppelten Wert annimmt (s. Abb. 8.1: (a)  $t_{Düse}^{real} = 2300 \mu s - 575 \mu s = 1750 \mu s \approx 2 \cdot t_{Düse}$ , (b)  $t_{Düse}^{real} = 975 \mu s - 410 \mu s = 565 \mu s \approx 2 \cdot t_{Düse}$ ). Gleichzeitig wirkt sich der eingestellte Stagnationsdruck ((a)  $p_{stag} = 0,4 \text{ bar}$ , (b)  $p_{stag} = 1,5 \text{ bar}$ ) auf den benötigten zeitlichen Abstand zwischen Düsen- und Laserpuls aus. Dabei lässt sich festhalten, dass ein hoher Druck ein kleineres Delay zur Folge hat ((a)  $t_{Delay}^{ideal} \approx 590 \mu s$ , (b)  $t_{Delay}^{ideal} \approx 410 \mu s$ ). Die



**Abb. 8.1:** Molekularstrahl-Zeit-Profil: (a) NO Zeit-Profil aus der Photolyse von NO<sub>2</sub> (s. Kap. 9). Die obere Abbildung zeigt das 3D-Profil von NO( $v'' = 0$ ,  $Q_{11}/P_{21}$ ,  $j'' = 16, 5$ ) (Messbedingungen:  $p_{\text{stag}} = 0,4$  bar,  $t_{\text{Düse}} = 1000$  μs,  $T_{\text{Düse}} = 80$  °C, Seed-Gas: He/Ne (30/70)), die untere den integralen Zeitverlauf. (b) NO Zeit-Profil aus der Photolyse von t-Butylnitrit (s. Kap. 11). Die obere Abbildung zeigt das 3D-Profil von NO( $v'' = 0$ ,  $P_{12}$ ,  $j'' = 48, 5$ ) (Messbedingungen:  $p_{\text{stag}} = 1,5$  bar,  $t_{\text{Düse}} = 300$  μs,  $T_{\text{Düse}} = 30$  °C, Seed-Gas: He/Ne (30/70)), die untere den integralen Zeitverlauf. Zusätzlich sind drei zu unterschiedlichen Delayzeiten aufgenommene Ion-Images gezeigt.

Begründung für dieses Verhalten liegt in der höheren Anfangsgeschwindigkeit des Molekularstrahls auf Grund der höheren Druckdifferenz. Beide Profile zeigen bei späteren Zeiten einen zweiten (mehr oder weniger diffusen) unerwünschten Signalbeitrag. Dieser ist nicht auf eine bestimmte spezifische Ursache zurückzuführen und hängt bezüglich seiner Intensität stark von den jeweiligen experimentellen Konditionen ab.

Im Fall von NO<sub>2</sub> (s. Abb. 8.1(a)) lässt sich folgendes beobachten. Mit zunehmendem

zeitlichem Abstand zwischen Düsen- und Laserpuls, wächst parallel zu der aus der Photodissoziation stammenden NO-Komponente (grüne Kurve), ein diffuser zweiter Anteil (blaue Kurve) an. Dieser geht auch nach dem Schließen der Düse ( $t_{Delay} > 2300 \mu s$ ) nicht auf Null zurück und erstreckt sich zeitlich gesehen weit nach hinten ( $t_{Delay} \gg 5000 \mu s$ ). Da in diesem Fall, auf Grund der hohen Düsenteperatur von  $T_{Düse} = 80^\circ C$ , der Einfluss von Aggregatbildung (z. B.  $N_2O_4$  Molekülen [109]) ausgeschlossen werden kann (s. dazu Kap. 9) liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei diesem Signalbeitrag um im Ionisationsvolumen angesammeltes Restgas handelt. Nur in der Front des Molekularstrahls ( $575 \mu s < t_{Delay} < 600 \mu s$ ) ist es möglich, diesen Beitrag zu eliminieren. Ein anderes Phänomen lässt sich im Fall der Photolyse von t-Butylnitrit beobachten (s. Abb. 8.1(b)). Auch hier tritt, wie bei  $NO_2$ , ein zweiter Beitrag auf (blaue Kurve). Dieser geht jedoch beim Schließen der Düse, zusammen mit dem Hauptsignal, auf Null zurück. Es kann sich in diesem Fall also nicht um Restgas-Ansammlungen in der Vakuumkammer handeln. Der Grund liegt vielmehr im Auftreten von t-Butylnitrit-Aggregaten im Teilchenstrahl, die wegen ihrer größeren Masse und des dadurch bedingten velocity-slips kleinere Geschwindigkeiten aufweisen und daher erst später im Strahl auftreten. Diese zeigen ein gänzlich anderes Dissoziationsverhalten wie die entsprechenden Monomere. Die Auswirkung auf die Aufnahme von Ion-Images (oder auch 3D-Spektren) zeigt sich in den, für drei unterschiedliche Delayzeiten, aufgenommenen Bildern. Der Clusteranteil wächst dabei, entsprechend der Größenverteilung im Strahl stetig an. Eine sehr ausführliche Diskussion der Clusterung von t-Butylnitrit und deren Auswirkung findet sich in Kapitel 11.3.1. Allerdings lässt sich auch unter den hier verwandten Bedingungen ein Delay finden ( $t_{Delay} = 410 \mu s$ ) bei dem artefaktfreie Messungen möglich sind. Diese zwei Beispiele stellen nur einen Ausschnitt der in Frage kommenden Quellen für Artefakte dar. Weitere sollen an dieser Stelle nicht näher erläutert werden. Lässt man alle gesammelten Beobachtungen und die daraus gewonnenen Daten in eine abschließende Beurteilung einfließen, so lassen sich Bedingungen formulieren, unter denen im Allgemeinen störungsfreie Messungen möglich sind:

1. Der Idealabstand zwischen Düse und Skimmer beträgt 3-3,5 cm.
2. Die tatsächliche Öffnungszeit der Düse beträgt  $t_{Düse}^{real} \approx t_{Düse} \cdot 2$ .

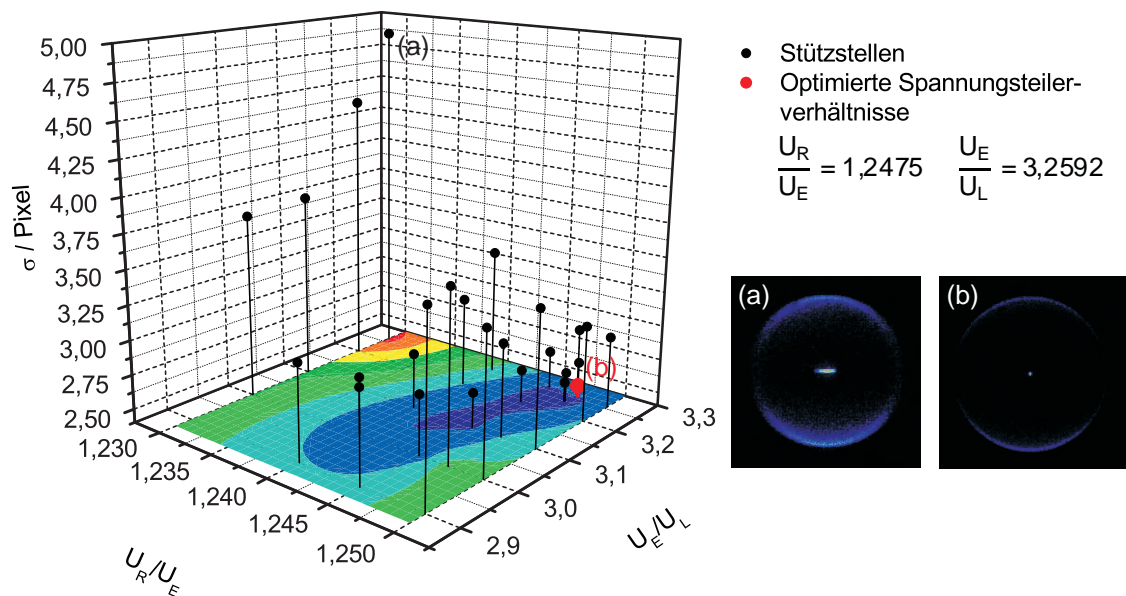
3. Die minimal mögliche einstellbare Düsenöffnungszeit beträgt  $t_{Düse}^{real} \approx 600 \mu s$ . Bei kleineren Zeiten kann kein Signal mehr erhalten werden. Damit wird der negative Einfluss etwaiger Restgasanteile auf ein Minimum beschränkt.
4. Nur Experimente, die in der „Front“ des Molekularstrahls ( $\pm 10 \mu s$ ) durchgeführt werden, erlauben artefaktfreie Messungen.
5. Der ideale Stagnationsdruck liegt bei  $p_{stag} \approx 0,4 - 0,5$  bar.
6. Das nötige zeitliche Delay zwischen Düsenöffnung und Laserpuls ist stark vom Stagnationsdruck und dem Zustand der Düse abhängig und muss bei Veränderungen neu bestimmt werden.
7. Bei grundlegenden Veränderungen, wie z. B. dem geplanten Einbau einer Even-Lavi-Düse, müssen die Idealbedingungen neu ermittelt werden.

## 8.2 Elektrodensatz

Auch die Ionen-Optik bedarf bzgl. ihrer Abbildungseigenschaften einer (einmaligen) Optimierung im laufenden Betrieb. Zunächst erfolgt die Kontrolle der Ausrichtung des Elektrodensatzes hinsichtlich des Detektors mit Hilfe der in Kapitel 4.2.3 beschriebenen Justiereinheit. Dadurch ist sichergestellt, dass eine maximale Auflösung der Fragmentverteilung erreicht wird, da die gesamte Detektorfläche für den Ionennachweis zur Verfügung steht. Durch Vergleich der Bildposition auf dem Phosphorschirm mit der Sollposition (Mitte des Detektors) kann das erzeugte Ion-Image optimal positioniert werden. Im Betrieb zeigt sich, dass der Abbildungsort zeitlich konstant, das heißt, die Mechanik stabil ist und nicht nachgestellt werden muss, so dass reproduzierbare Messungen möglich sind.

Anschließend kann, ausgehend von den Simulationen (vgl. Kap. 4.2.2.2), die neu konstruierte Ionen-Optik auf die realen Gegebenheiten der Apparatur durch Optimierung der Spannungsteilerverhältnisse  $U_R/U_E$  bzw.  $U_E/U_L$  angepasst werden. Dazu werden Ion-Images von  $NO(v'' = 0, Q_{11}/P_{21}, j'' = 16, 5)$ , die aus der Photolyse von  $NO_2$  stammen, zu verschiedenen Spannungsverhältnissen aufgenommen und ausgewertet. Da

das Gegenfragment in einem einzigen, definierten energetischen Zustand auftritt (hier:  $O(^1D_2)$ ) sollte die Breite  $\sigma$  der NO-Geschwindigkeitsverteilung idealerweise infinitesimal schmal sein. Eine eventuelle, durch den Elektrodensatz verursachte Abbildungsunschärfe führt zu einer zusätzlichen Verbreiterung<sup>1</sup> der Radialverteilung und kann damit quantitativ erfasst werden. Die Abbildung durch die elektrostatische Linse ist demnach ideal, wenn die Breite minimal ist. Abbildung 8.2 und Tabelle A.3 veranschaulichen die Optimierung der Spannungsteilerverhältnisse. Für den hier beschriebenen Aufbau sind diese  $U_R/U_E = 1,2475$  bzw.  $U_E/U_L = 3,2592$ . Die Projektion der Breite



**Abb. 8.2:** Experimentelle Optimierung der Spannungsteilerverhältnisse  $U_R/U_E$  &  $U_E/U_L$  bezüglich der Breite der NO-Geschwindigkeitsverteilung (genaue Messbedingungen s. Kap. 9.2). Das durch den roten Punkt dargestellte globale Minimum stellt das Optimum ( $U_R/U_E = 1,2475$  &  $U_E/U_L = 3,2592$ ) der Ionen-Optik dar. Die Projektion von  $\sigma$  auf die x/y-Ebene verdeutlicht zusätzlich den Gang der Optimierung. Die beiden Ion-Images veranschaulichen die Auswirkungen einer unscharfen Abbildung (a) gegenüber der des optimierten Elektrodensatzes (b).

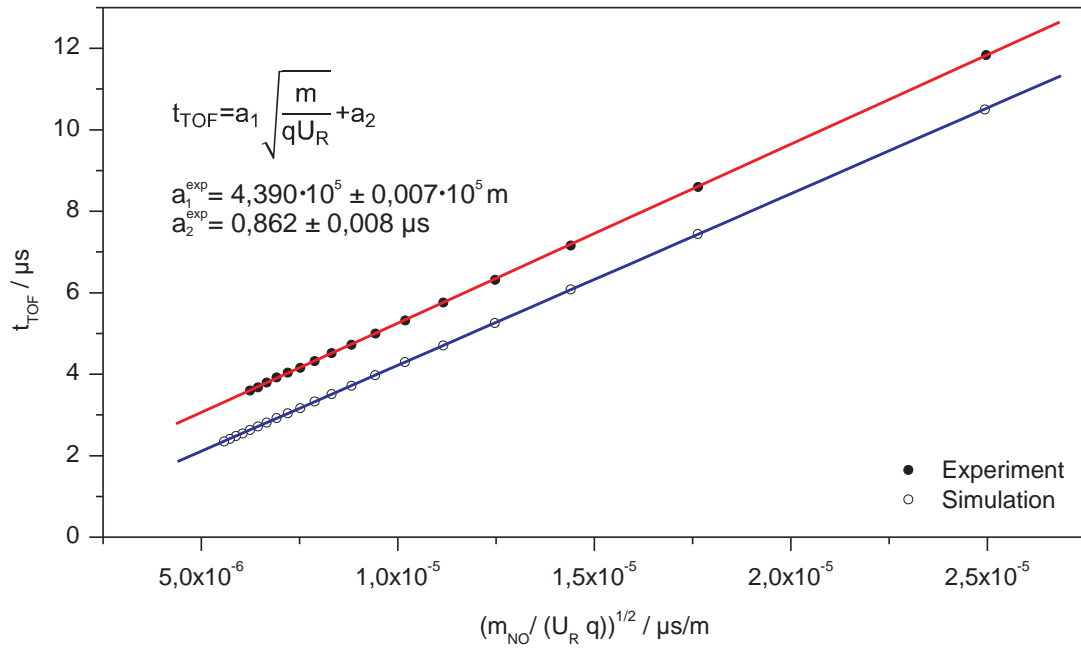
<sup>1</sup>Weitere denkbare Beiträge, die zu einer zusätzlichen Verbreiterung der Verteilung führen sind beispielsweise Coulombabstoßung der Ionen, die innere Energie- und Geschwindigkeitsverteilung der Ausgangsmoleküle, etc.. Diese Einflüsse sollen aber in diesem Zusammenhang nicht diskutiert werden, da sie für die Optimierung keine Rolle spielen (systematischer Fehler).



$\sigma$  auf die  $U_R/U_E-U_E/U_L$ -Ebene verdeutlicht den Gang der Optimierung zusätzlich. Es ist erkennbar, dass, wie aus der Simulation zu erwarten war (s. Kap. 4.2.2.2), nur *ein* globales Minimum existiert, mit dessen Hilfe das elektrostatische Linsensystem eindeutig durch seine Spannungsverhältnisse charakterisiert werden kann. Die Abweichung der experimentell ermittelten Werte von den simulierten lässt sich auf geringfügige fertigungstechnische Abweichungen (vor allem in der TOF-Rohr Länge) zurückführen, da sich bereits kleinste Ungenauigkeiten (was durch Simulationen bestätigt wurde) stark auf die Eigenschaften auswirken.

## 8.3 MCP/TOF-Kalibrierung

Wie bereits in Kapitel 4.3 angesprochen, ist es möglich, die aus einem Photolyseprozess stammenden (und im Nachweisschritt ionisierten) Fragmente massenselektiv zu detektieren. Dazu ist es nötig, eine Beziehung zwischen der Ionen-Flugzeit  $t_{TOF}$ , der angelegten Abzugsspannung  $U_R$  und dem Zeitnullpunkt (gegeben durch das SyncOut-Signal des Ionisationslasers, s. Kap. 5) herzustellen, damit das MCP in einem geeigneten Zeitfenster mit Betriebsspannung versorgt wird und Ionen registriert. Mit Gleichung 4.9 wird dieser Zusammenhang mathematisch quantifizierbar. Zur Bestimmung der Konstanten  $a_1$  und  $a_2$  wird  $\text{NO}_2$  photolytisch gespalten (genaue Messbedingungen s. Kap. 9.2) und ein Massenspektrum für ein ausgewähltes NO-Fragment ( $v''=0$ ,  $Q_{11}/P_{21}$ ,  $j''=16,5$ ) zu verschiedenen Spannungen aufgezeichnet. Die Peakmaxima der  $\text{NO}^+$ -Signale repräsentieren dabei die Flugzeit  $t_{TOF}$  der Ionen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8.3 und Tabelle A.4 linearisiert dargestellt. Die aus Simulation und Experiment ermittelten Steigungen sind innerhalb der Messungenauigkeit identisch und belegen die Übereinstimmung von Simulation und Experiment. Die Abweichung in den  $t_{TOF}$ -Achsenabschnitten lässt sich auf die unterschiedlichen Zeitnullpunkte zur Bestimmung der Flugzeit zurückführen. Im Experiment wird das MCP-Delay durch das SyncOut-Signal des Ionisationslaser festgelegt, während sich die simulierte Flugzeit auf den (virtuellen) Zeitpunkt der Ionisation bezieht. Die Ionen-Flugzeit lässt sich



**Abb. 8.3:** Flugzeiten von  $\text{NO}^+$ -Ionen für unterschiedliche Abzugsspannungen  $U_R$  für Simulation (vgl. Abb. 4.8) und Experiment. Die abweichenden  $t_{\text{TOF}}$ -Achsenabschnitte  $a_2$  spiegeln die für beide Messreihen unterschiedlichen Zeitnullpunkte wider.

somit durch eine Gerade mit den Parametern

$$a_1^{\text{exp}} = 4,390 \cdot 10^5 \pm 0,007 \cdot 10^5 \text{ m} \quad (8.1)$$

$$a_2^{\text{exp}} = 0,862 \pm 0,008 \text{ } \mu\text{s} \quad (8.2)$$

beschreiben und entspricht den Erwartungen aus Kapitel 4.2.2.3. Von Seiten des Experimentators ist allerdings zu beachten, dass der Zeitnullpunktparameter  $a_2$  von der Hochspannung des verwendeten Excimerlasers abhängt. Unterschiedliche Hochspannungen führen zu einer leicht zeitversetzten Abgabe des SyncOut-Signals (bzgl. des eigentlichen Laserpulses) als Trigger für die MCP-Elektronik. Bei dem unter Normalbedingungen verwendeten Zeitfenster  $t_G$  von  $1 \text{ } \mu\text{s}$  ist dieser Effekt allerdings zu vernachlässigen.

## 8.4 Geschwindigkeits-Kalibrierung

Die Herstellung einer Beziehung zwischen dem Radius  $r$  der 3D-Fragmentverteilung und der zugehörigen Geschwindigkeit  $v$  kommt eine entscheidende Rolle zu, da die gewonnenen experimentellen Daten erst ab diesem Zeitpunkt vollständig analysiert werden können.

### 8.4.1 Kalibrierung

Die Geschwindigkeit  $v$  der bei einer beliebigen Photolyse entstehenden Fragmente ist proportional zum Radius  $r$  der gebildeten Newtonkugel. Dies kann beschrieben werden durch:

$$v = k \cdot \sqrt{\frac{z \cdot U_R}{M}} \cdot r \quad (8.3)$$

Die experimentelle Ermittlung des Faktors  $k$  erfolgt am Besten durch die Untersuchung kleiner Moleküle, die bei Photolyseprozessen in mindestens ein atomares Fragment zerfallen. Gleichzeitig muss die Dissoziationsenergie  $D_0$  der zu brechenden Bindung sowie die innere Energie der entstehenden Produkte möglichst genau bekannt sein. Als geeignetes Modell hat sich auch hier (wie bereits in den Abschnitten zuvor) die Photolyse von  $\text{NO}_2$  aus dem  $(2)^2B_2$ -Zustand erwiesen, da verlässliche Werte für alle Radienbereiche gewonnen werden können. Dabei wird für die Kalibrierung nur der Kanal  $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}(v'', j'', \Omega) + \text{O}(^1\text{D}_2)$  berücksichtigt (s. Kap. 9).

Aus den in Kapitel 2 diskutierten Annahmen für die Energie- und Impulserhaltung folgt für die kinetische Energie des NO-Fragments

$$E_{kin}(\text{NO}) = \frac{E_{Ph} - D_0 - E_{int}(\text{NO}) - E_{el}(\text{O})}{1 + \frac{m_{\text{NO}}}{m_{\text{O}}}} \quad (8.4)$$

Aus Gleichung 8.4 kann zusammen mit dem Ausdruck für die kinetische Energie

$$E_{kin} = \frac{mv^2}{2} \quad (8.5)$$

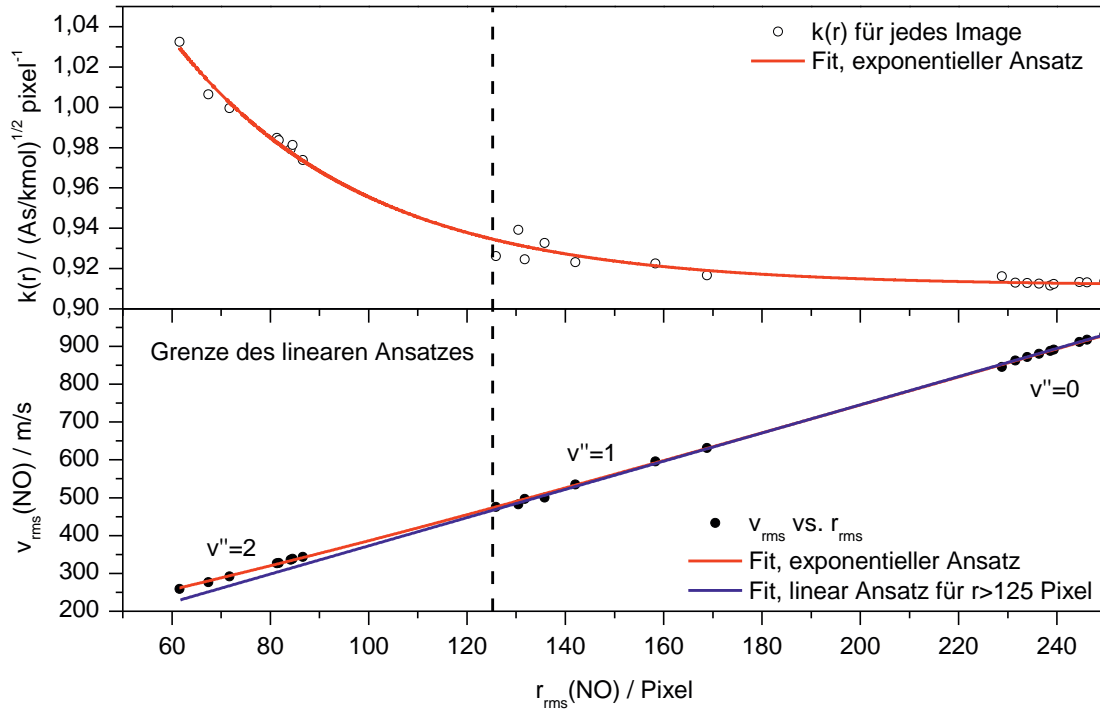
ein Ausdruck für die theoretische Geschwindigkeit  $v_{rms}(\text{NO})$  der NO-Fragmente gewonnen werden:

$$v_{rms}(\text{NO}) = \sqrt{\frac{2(E_{Ph} - D_0 - E_{int}(\text{NO}) - E_{el}(\text{O}))}{m_{\text{NO}} \left(1 + \frac{m_{\text{NO}}}{m_{\text{O}}}\right)}} \quad (8.6)$$

Konstanten	
$m_{\text{NO}}/\text{kg}$	$4,983 \cdot 10^{-26}$
$M_{\text{NO}}/\text{g mol}^{-1}$	30,006
$m_{\text{O}}/\text{kg}$	$2,657 \cdot 10^{-26}$
$E_{\text{el}}(\text{O}(^1D_2))/\text{cm}^{-1}$	15867,9
$D_0/\text{cm}^{-1}$	25130,6

**Tab. 8.1:** Auflistung der für die Geschwindigkeits-Kalibrierung benötigten Konstanten [93, 97].

Die entsprechenden Werte für die innere Energie  $E_{\text{int}}(\text{NO})$  ergeben sich aus den Gleichungen 7.5-7.9 in Kapitel 7. Die entsprechenden Werte für die elektronische Energie des Sauerstofffragments  $E_{\text{el}}^{\text{O}}(^1D_2)$ , die Dissoziationsenergie und die relevanten Massen sind in Tabelle 8.1 gelistet. Mit Hilfe der Gleichungen 8.3 und 8.6 kann aus den Daten der Photolyse von  $\text{NO}_2$  die Geschwindigkeits-Kalibrierung der Velocity-Map Ion-Imaging Apparatur durchgeführt werden. In Tabelle A.5 sind alle dazu benötigten experimentellen Daten zusammengefasst. Zur Auswertung werden dabei ausschließlich Event-gerecountete Images herangezogen (ein Vergleich zu konventionellen Bildern findet sich in Abschnitt 8.4.3). Aus einer Auftragung der theoretischen Geschwindigkeit  $v_{\text{rms}}$  gegen den experimentell ermittelten Radius  $r_{\text{rms}}$  der 3D-Fragmentverteilung (s. Abb. 8.4) ergibt sich folgendes Bild. Wie die aus den Simulationen in Kapitel 4.2.2.3 erhaltenen Daten bereits vermuten ließen, handelt es sich bei  $k$  nicht um eine Konstante sondern um eine radienabhängige Funktion, die für die verwendete Ionen-Optik charakteristisch ist. Diese Annahme kann nun auch experimentell bestätigt werden (schwarze Kreise). Besonders für kleine Radien weicht der Zusammenhang zwischen theoretischer Geschwindigkeit  $r_{\text{rms}}$  und Radius  $r_{\text{rms}}$  deutlich vom linearen Verhalten ab (blaue Kurve). Der Grund dafür liegt in den „schlechteren“ Abbildungseigenschaften der Newtonkugel durch die Ionen-Optik und führt zu einer Unterschätzung der tatsächlichen Geschwindigkeit. Dies lässt sich, analog zu Abbildung 4.7, leicht veranschaulichen. Dazu wird für jedes zur Kalibrierung verwendete Ion-Image die Kalibrierkonstante  $k$  aus



**Abb. 8.4:** Geschwindigkeits-Kalibrierung der Velocity-Map Ion-Imaging Apparatur. Das untere Diagramm zeigt den Zusammenhang zwischen der theoretischen Geschwindigkeit  $v_{rms}$  der NO-Photofragmente und den aus den VMI Experimenten ermittelten Radien  $r_{rms}$  (Kreise). Für einen linearen Ansatz werden bei kleinen Radien ( $< 125$  Pixel) die Geschwindigkeiten unterschätzt (blaue Kurve), d. h.,  $k$  kann nicht mehr als konstant angenommen werden. Dies wird durch die obere Abbildung bestätigt. Die offenen Kreise zeigen  $k(r)$  für jeden Messpunkt. Ein exponentieller Ansatz für  $k(r)$  liefert eine gute Beschreibung für alle Geschwindigkeiten (rote Kurven). Bei Radien  $\geq 125$  Pixel kann auf das lineare Modell zurückgegriffen werden. Näheres siehe Text.

dem linearen Ansatz mit Hilfe von

$$k = \sqrt{\frac{M}{zU_r}} \cdot \frac{v_{rms}}{r_{rms}} \quad (8.7)$$

berechnet (offene Kreise). Der Wert für den Radius wird dabei durch Verwendung der in Kapitel 6.1.2.4 beschriebenen Fit-Routine erhalten. Wäre ein linearer Ansatz für alle Radien  $0 \leq r \leq r_{max}$  sinnvoll, so sollte  $k = konst$  gelten. Wie Abbildung 8.4 (oben) jedoch eindeutig zeigt, ist diese Annahme nicht für den gesamten Wertebereich gültig.

Statt dessen zeigt  $k$  eine Radian-Abhängigkeit, die sich sehr gut durch eine einfache Exponentialfunktion der Form

$$k(r) = k_0 + k_1 \cdot e^{-\left(\frac{r}{r_0}\right)} \quad (8.8)$$

beschreiben lässt (rote Kurven). Daraus ergibt sich ein neuer Zusammenhang zwischen  $r_{rms}$  und  $v_{rms}$ . Aus Gleichung 8.3 wird

$$v = k(r) \cdot \sqrt{\frac{z \cdot U_R}{M}} \cdot r = \left( k_0 + k_1 \cdot e^{-\left(\frac{r}{r_0}\right)} \right) \cdot \sqrt{\frac{z \cdot U_R}{M}} \cdot r \quad (8.9)$$

#### 8.4.2 Anwendungsbereich und Grenzen des linearen & exponentiellen Ansatzes

Für den praktischen Gebrauch ist der vorgestellte exponentielle Ansatz zwar prinzipiell anwendbar (und manchmal auch zwingend notwendig), unter bestimmten Randbedingungen ist es allerdings möglich, den weitaus einfacheren „linearen“ Ansatz zu wählen. Im unteren Teil von Abbildung 8.4 sind zum direkten Vergleich die Fit-Kurven beider Modelle aufgetragen. Für die meisten in dieser Arbeit vorgestellten VMI Experimente gilt, dass sie nur *eine* Fragmentverteilung zeigen, deren Radius, auf Grund der dadurch besseren radialen Auflösung, maximal möglich eingestellt wird. Des Weiteren sind die Breiten der meisten Fragmentverteilungen eher klein. Das hat zur Folge, dass die meisten in der Intensität von Null verschiedenen Signalbeiträge in einem Radianbereich von  $r \geq 125 \text{ Pixel}$  auftreten. Die Abweichung von  $k$  vom linearen Verhalten liegt in diesem Bereich jedoch noch in der zu erwartenden Messungenauigkeit, so dass in einem solchen Fall  $k$  als konstant angesehen werden kann. Das bedeutet, es können zwei Sätze von Kalibrierkonstanten angegeben werden, wobei der Gültigkeitsbereich von den jeweils betrachteten Radianbereichen abhängt. So gilt für die das lineare Modell aus Gleichung 8.3:

$$\begin{aligned} \text{Für } r &\geq 125 \text{ Pixel} \\ k &= 0,913 \pm 0,001 \sqrt{\frac{\text{As}}{\text{kmol}}} \text{Pixel}^{-1} \end{aligned} \quad (8.10)$$

Während für den exponentiellen Ansatz aus den Gleichungen 8.5 und 8.6 folgendes abzuleiten ist:

Für alle  $r$

$$k_0 = 0,912 \pm 0,001 \sqrt{\frac{\text{As}}{\text{kmol}}} \text{Pixel}^{-1} \quad (8.11)$$

$$k_1 = 1,1 \pm 0,3 \sqrt{\frac{\text{As}}{\text{kmol}}} \text{Pixel}^{-1} \quad (8.12)$$

$$r_0 = 29 \pm 3 \text{ Pixel} \quad (8.13)$$

### 8.4.3 Vergleich zwischen konventionellen & Event gecounteten Images

Wie aus Kapitel 5.2.2.2 zu entnehmen, stehen bei der Aufnahme von Ion-Images prinzipiell zwei Aufnahme-Modi (einfaches Auslesen des CCD-Chips & Event-Counting) zur Verfügung. Obwohl der Event-Counting Technik in der Regel der Vorzug zu geben ist, kann es nötig sein, auf die konventionelle Methode zurückzugreifen. Das ist insbesondere dann der Fall, wenn die Hauptmasse des Ionen-Signals auf die Mitte des MCP-Detektors abgebildet wird und auf Grund der zu erwartenden Teilchenzahldichte Doppelevents nicht ausgeschlossen werden können. Ein typisches Beispiel für einen solchen Fall, der auch durch Anpassung der experimentellen Bedingung nicht zufriedenstellend gelöst werden kann, ist die Aufnahme von Bildern aus der Expansion von reinem NO. Es ist demnach sinnvoll zu prüfen, ob es bei Verwendung der beiden Techniken zu grundlegenden Diskrepanzen in der Kalibrierung kommt.

Eine gleichartige Analyse, wie sie in den ersten beiden Abschnitten vorgenommen wurde, führt zu dem Ergebnis, dass es für die Kalibrierung nach dem linearen Ansatz zu keinerlei Abweichung kommt. Die Vergleichbarkeit der beiden Bilder-Serien ist dadurch sichergestellt, dass bei ein und derselben Aufnahme gleichzeitig das konventionelle und das Event-gecountete Images abgespeichert werden (s. Kap. 5.3). Der exponentielle Ansatz zeigt zwar geringfügige Abweichungen, jedoch liegen diese weit unterhalb der Fehlergrenzen (Abweichung  $< 1 \text{ ‰}$ ). Das bedeutet abschließend, dass die in den Gleichungen 8.10 - 8.13 angegebenen Werte für alle Aufnahme-Modi verwendet werden

können<sup>2</sup>.

---

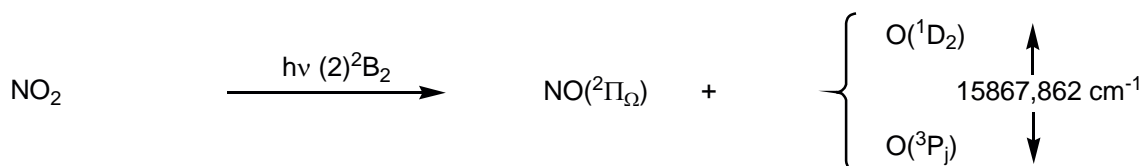
<sup>2</sup>Ein weiterer Nebeneffekt ist, dass auf diese Weise bewiesen werden kann, dass die Eventdichte der Experimente niedrig genug ist, um Doppelereignisse auszuschließen, da in einem solchen Fall mit erheblichen Abweichungen zwischen Event-Counting und konventionellen Imaging zu rechnen ist.



## 9 Photodissoziationsdynamik von NO<sub>2</sub> im (2)<sup>2</sup>B<sub>2</sub>-Zustand

Der photochemische Zerfall von Stickstoffdioxid gehört mit zu den am intensivsten und detailliertesten untersuchten Photodissoziationsdynamiken [110]. Obwohl es sich um ein kleines System aus nur drei Atomen handelt, sind die an der Photodissoziation beteiligten Hyperpotentialflächen (PES; engl.: *Potential Energy Surface*) und die darauf stattfindenden Prozesse von komplizierter Natur und führten in den vergangenen 50 Jahren immer wieder zu neuen, teils widersprüchlichen, Interpretationen.

Teil dieser Arbeit ist die Untersuchung der Photodissoziationsdynamik von NO<sub>2</sub> in der zweiten Absorptionsbande ((2)<sup>2</sup>B<sub>2</sub>), in der zwei unterschiedliche Zerfallskanäle besprochen werden können (s. Abb. 9.1). Die in einer Vorgängerarbeit [6] präsentierten



**Abb. 9.1:** Zerfallsreaktion von NO<sub>2</sub> im (2)<sup>2</sup>B<sub>2</sub>-Zustand.

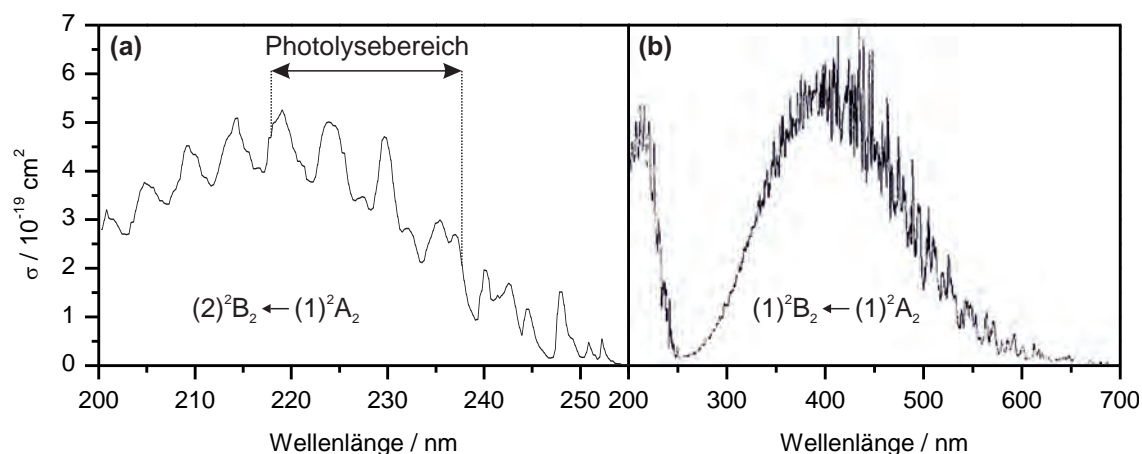
Daten zum Zerfall in NO(<sup>2</sup>Π<sub>Ω</sub>, Ω =  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{3}{2}$ ) und O(<sup>1</sup>D<sub>2</sub>) werden durch weitere Messungen ergänzt und Lücken geschlossen. Des Weiteren wird ein vollständiges Bild des Zerfalls in NO(<sup>2</sup>Π<sub>Ω</sub>) und O(<sup>3</sup>P<sub>*j*</sub>, *j* = 0, 1, 2) präsentiert und in einen Zusammenhang mit früheren Arbeiten gestellt. Dabei wird sich zeigen, dass die neuen Ergebnisse zwar im Widerspruch zu vorangegangenen Interpretationen [111,112] stehen, mit den experimentellen Befunden aber übereinstimmen.

## 9.1 Photochemie von NO<sub>2</sub>

Die umfassende und alle Teilgebiete abdeckende Darstellung der Photophysik von NO<sub>2</sub> würde, wegen der Vielzahl der Publikationen, den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Aus diesem Grund wird im Folgenden der Fokus auf dem photochemischen Zerfall der Verbindung nach Anregung in die zweite Absorptionsbande ((2)<sup>2</sup>B<sub>2</sub>) liegen.

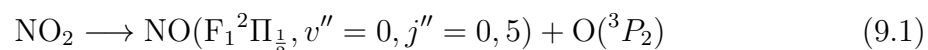
Der Grundzustand von NO<sub>2</sub> besitzt eine gewinkelte Struktur ( $\alpha = \angle(\text{ONO}) = 134, 24^\circ$ , [113]) und auf Grund seines radikalischen Charakters eine Dublett Spin-Multiplizität, die bereits in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts von Mulliken [114] und Walsh [115] beschrieben wurde. Ausgehend von der Punktgruppe  $C_{2v}$  kann dieser Zustand mit der irreduziblen Darstellung (1)<sup>2</sup>A<sub>1</sub> beschrieben werden. In der Punktgruppe  $C_s$  entspräche dies (1)<sup>2</sup>A'. Für die weitere Klassifizierung bezüglich der Symmetrie wird wie folgt vorgegangen: Irreduzible Darstellungen in  $C_s$  werden nur verwendet, wenn explizit von Teilbereichen auf den NO<sub>2</sub> PESs gesprochen wird, die stark (und notwendigerweise) von der Punktgruppe  $C_{2v}$  abweichen.

Einen guten Einstieg in die Photochemie von NO<sub>2</sub> erhält man durch Analyse des UV/Vis-Spektrums der Verbindung. Abbildung 9.2 zeigt das aus [116,117] reproduzierte Absorptionsspektrum. Im Bereich von 250-667 nm (s. Abb. 9.2 (b)) erkennt man eine breite Absorptionsbande [117–122] mit komplexer Struktur, als Folge der Schwingungskopplung tiefliegender elektronischer Zustände von NO<sub>2</sub>. Über den gesamten Bereich werden die Eigenschaften, auf Grund der höheren Oszillatorstärke (0,01670), durch den angeregten (1)<sup>2</sup>B<sub>2</sub>-Zustand bestimmt [123–125]. Durch eine konische Durchschneidung (CI, engl.: *Conical Intersection*) besteht eine sehr gute Kopplung an den elektronischen Grundzustand bei einem O-N-O Bindungswinkel von  $\alpha = 108^\circ$  und einem O-NO Abstand von etwa 126 pm [126–133]. Obwohl die Oszillatorstärke des Übergangs in den Dipol-erlaubten und sich im gleichen Spektralbereich befindenden (1)<sup>2</sup>B<sub>1</sub>-Zustand viel geringer ist (0,004924, [134]), trägt dieser, nach direkter Anregung und auf Grund von *Renner-Teller* Effekten [113], zur Verkomplizierung des Absorptionsspektrums bei. Ein weiterer Beitrag ergibt sich aus der zusätzlichen Wechselwirkung der angeregten PESs mit dem, aus Spin-Bahn-Kopplung resultierenden, (1)<sup>2</sup>A<sub>2</sub> Potential [135,136]. Das Zusammenwirken aller PESs und ihren Kopplungen führt letztendlich zu angeregtem NO<sub>2</sub>



**Abb. 9.2:** Reproduziertes UV/Vis-Spektrum von NO<sub>2</sub> [116, 117]. Die Klassifizierung der Zustände erfolgt gemäß der Punktgruppe  $C_{2v}$ . (a) Detaillierte Darstellung der zweiten Absorptionsbande mit dem für die Einlaser-Experimente benutzten Spektralbereich. (b) Übersicht über die ersten beiden Absorptionsbanden von NO<sub>2</sub>.

mit hoher Lebensdauer im zweistelligen Microsekundenbereich [127, 131, 137] und einer äußerst komplexen Dissoziationsdynamik wie eine Vielzahl von Publikationen adressiert [16, 17, 123, 130, 132, 138–154]<sup>1</sup>. Aus Experimenten in der ersten Absorptionsbande konnte durch hochpräzise LIF-Messungen die Dissoziationsschwelle  $D_0$  für die Reaktionsgleichung 9.1

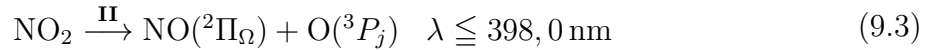


bestimmt werden:  $D_0 = 25128,57 \pm 0,05 \text{ cm}^{-1}$  [144]. Bei höheren Exzessenergien ( $\Delta E_{ex} = E_{ex} - E_{ex}|_{D_0}$ ) werden auch die weiteren NO- und Sauerstoff-Zustände zugänglich: NO( $\text{F}_2^2\Pi_{\frac{3}{2}}$ ) bei  $\Delta E_{ex} = 119,82 \text{ cm}^{-1}$ , O( ${}^3P_1$ ) bei  $\Delta E_{ex} = 158,26 \text{ cm}^{-1}$  [155] und O( ${}^3P_0$ ) bei  $\Delta E_{ex} = 226,98 \text{ cm}^{-1}$  [155].

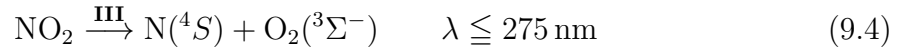
Effekte, die durch elektronische Kopplung zwischen angeregten Zuständen verursacht werden, sind auch in der zweiten Absorptionsbande (193–248 nm, s. Abb. 9.2 (a)) zu beobachten [122, 156]. Die Kurvenform zeichnet sich durch ein breites „Kontinuum“ mit überlagerten diffusen Schwingungsprogressionen aus. Diese Schwingungen lassen sich am Ursprung der Bande gut voneinander trennen und wurden bereits früher der

<sup>1</sup>Diese Liste stellt nur einen Auszug der (wichtigsten) Veröffentlichungen auf diesem Gebiet dar und erhebt keinerlei Anspruch auf Vollständigkeit.

symmetrischen- beziehungsweise asymmetrischen NO-Streck- sowie der ONO-Biegeschwingung zugeordnet [157, 158]. Die elektronische Anregung ist hauptsächlich durch den Übergang in den adiabatischen (2)<sup>2</sup>B<sub>2</sub>-Zustand bestimmt. Dieser besitzt nur eine sehr kurze Lebensdauer  $\tau$ . Obgleich sie im Ursprung der Schwingungsprogression noch  $\tau = 41 \pm 1,6$  ps beträgt, fällt diese bei Erhöhung der Anregungsenergie um  $\approx 800 \text{ cm}^{-1}$  (bezogen auf den Ursprung) schnell auf unter 100 fs ab [158, 159]. Die im (2)<sup>2</sup>B<sub>2</sub>-Zustand auftretenden nicht-adiabatischen Wechselwirkungen haben dabei einen signifikanten Einfluss auf die auftretenden Zerfallsprozesse [111, 112, 156]. Im Gegensatz zur Anregung in die erste Absorptionsbande öffnet sich ab einer Photolyseenergie von  $40996,41 \text{ cm}^{-1}$  ein zusätzlicher Produktkanal mit Sauerstoff im ersten angeregten Zustand (<sup>1</sup>D<sub>2</sub>) als Gegenfragment [144, 155]. Abhängig von der zur Verfügung stehenden Exzessenergie sind also zwei Dissoziationspfade (I & II) möglich, die sich im elektronischen Zustand des Sauerstofffragments unterscheiden (s. Gl. 9.2 & 9.3):

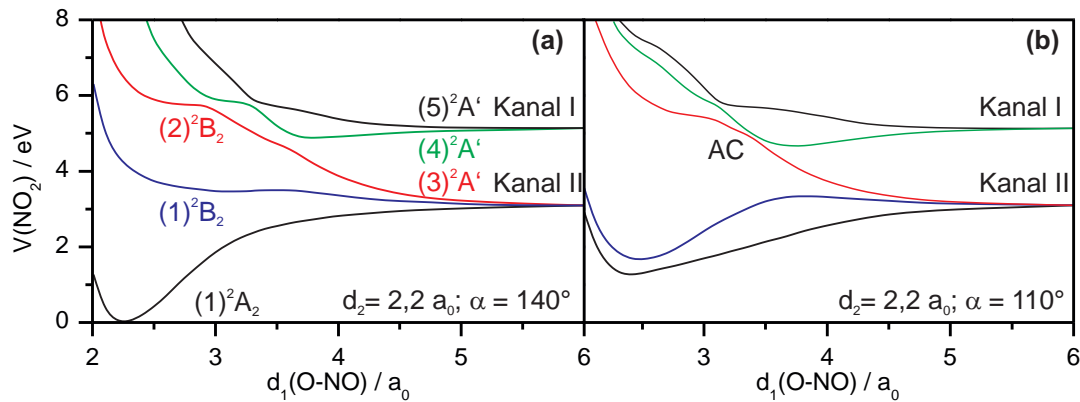


Genau betrachtet, wäre ein weiterer Zerfallskanal III (s. Gl. 9.4) möglich.



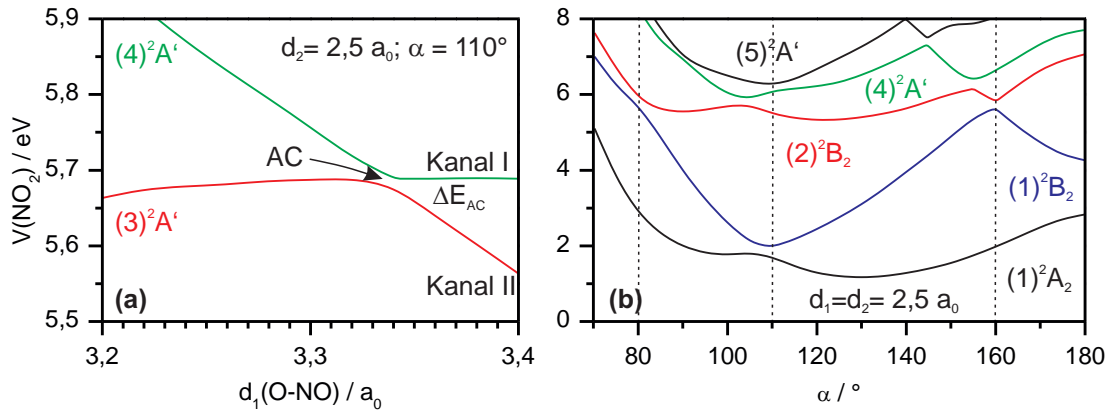
Dieser konnte, auf Grund der wahrscheinlich sehr geringen Quantenausbeute, noch nicht experimentell beobachtet werden und ist daher vernachlässigbar [157].

Einen guten Zugang zur Zerfalldynamik bieten die theoretischen Studien von Schinke et al.. Abbildung 9.3 zeigt die aus [157] reproduzierten PESs der ersten fünf elektronischen Zustände von NO<sub>2</sub>. Für Kanal I ergibt sich demnach ein adiabatischer Zerfall. Das interessierende (2)<sup>2</sup>B<sub>2</sub>-Niveau (s. Abb. 9.3 (rote Kurve)) ist schwach bindend und besitzt eine flache Barriere entlang der Reaktionskoordinate. Ein in Richtung des Abstandes  $d_1(\text{O-NO})$  hochangeregter und repulsiver Zustand schneidet die energetisch tiefer liegenden PESs und führt (im diabatischen Bild) in den Produktkanal II. Gleichzeitig besteht eine weitere diabatische Kopplung zwischen dem (2)<sup>2</sup>B<sub>2</sub> und dem nächsthöheren (4)<sup>2</sup>A'-Zustand und resultiert im Dissoziationspfad I mit Bildung des elektronisch angeregten Sauerstoffs. Das Verteilungsverhältnis zwischen Kanal I



**Abb. 9.3:** Reproduzierte eindimensionale Schnitte der ersten fünf PESs von NO<sub>2</sub> entlang der O-NO Bindungskordinate  $d_1$  [157].  $d_2$  bezeichnet den zweiten O-NO-Bindungsabstand,  $\alpha$  den O-N-O-Bindungswinkel. Der Ursprung der Energieachse ist durch die Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands festgelegt. Mit AC ist die zwischen dem  $(2)^2B_2$  und  $(4)^2A'$ -Zustand existierende vermiedene Kreuzung gekennzeichnet. (a) Für  $\alpha = 140^\circ$  erfolgt der Zerfall aus dem  $(2)^2B_2$ -Niveau wegen des großen  $\Delta E_{AC}$  nach Kanal II. (b) Bei  $\alpha = 110^\circ$  ist der Energieunterschied an der AC minimal. NO<sub>2</sub> dissoziiert nach Kanal I.

und II wird dabei maßgeblich von der Kopplungseffizienz der Zustände getragen. Diese ist bestimmt durch den Energieunterschied  $\Delta E_{AC}$ , der in den Abbildungen 9.3 (b) und 9.4 (a) dargestellten vermiedenen Kreuzung (AC, engl.: *Avoided Crossing*). Bei großen  $\Delta E_{AC}$  erfolgt die Kopplung hauptsächlich adiabatisch unter Bevorzugung von Kanal II. Bei kleineren Energiedifferenzen ( $\Delta E_{AC} = \min$  bei  $\alpha = \angle(\text{ONO}) = 110^\circ$  und  $3a_0 \leq d_1(\text{O-NO}) \leq 3,5a_0$ ) verschiebt sich das Verhältnis mehr in Richtung I unter Bildung von O(<sup>1</sup>D<sub>2</sub>). Allgemein reagiert  $\Delta E_{AC}$  sensibel auf Änderungen der Bindungslänge und des Winkels (s. Abb. 9.4 (b)). Klassische Trajektorien-Rechnungen auf der  $(2)^2B_2$  PES zeigen allerdings, dass ein überwiegender Anteil des Ensembles die Region mit Bindungswinkel  $\alpha = 110^\circ$  passiert und somit ein Gewicht auf Produktkanal I liegt. Dieses Postulat konnte von Arbeitsgruppen um Richter und Wilkinson auch experimentell bestätigt werden. Ihre Studien ergaben, dass, solange die Bildung von O(<sup>1</sup>D<sub>2</sub>) energetisch möglich ist, diese auch bevorzugt gebildet werden [111,160]. Aus der in Abbildung 9.4 (b) dargestellten Winkelabhängigkeit bei gleichen O-NO-Bindungslängen



**Abb. 9.4:** (a) Eindimensionaler Schnitt durch die PES (3)<sup>2</sup>A' und (4)<sup>2</sup>A'-Zustand bei einem Bindungswinkel von 110°. Bei  $d_1 = 2,5 a_0$  ist der Energieunterschied  $\Delta E_{AC}$ . (b) Eindimensionaler vom Bindungswinkel  $\alpha$  abhängiger Schnitt durch die ersten fünf PES von NO<sub>2</sub>. Beide Graphen wurden mit [157] reproduziert.

erkennt man drei kritische Bereiche. Bei  $\alpha = 160^\circ$  erfolgt der adiabatische Zerfall in Kanal II während wie eben angesprochen, bei  $\alpha = 110^\circ$  Sauerstoff im ersten elektronisch angeregten Zustand gebildet wird. Eine weitere Möglichkeit eröffnet sich im Bereich um  $\alpha = 80^\circ$ . Hier besteht eine diabatische Kopplung des (2)<sup>2</sup>B<sub>2</sub>-Niveaus mit dem (1)<sup>2</sup>B<sub>2</sub>-Zustand wodurch, unter Beteiligung einer CI zwischen (1)<sup>2</sup>B<sub>2</sub> und dem (1)<sup>2</sup>A<sub>1</sub> Grundzustand, eine alternative Route für Kanal II beschriftet wird. Betrachtet man das generelle Verhältnis der beiden Zerfallskanäle zueinander, ergibt sich, unabhängig von der Photolyseenergie (dies entspricht unterschiedlichen Startpunkten auf der (2)<sup>2</sup>B<sub>2</sub> PES), ein relativ konstantes Verhältnis zwischen O(<sup>1</sup>D<sub>2</sub>): O(<sup>3</sup>P<sub>j</sub>)=1:1 bzw. 4:5 [158, 159, 161, 162].

Ausgehend von der Klärung der prinzipiellen energetischen Verhältnisse können im Folgenden die beiden möglichen Produktkanäle getrennt behandelt werden.

**Der <sup>1</sup>D<sub>2</sub>-Kanal I** Bis dato existieren eine Reihe von Publikationen, die sich mit dem photochemischen Zerfall von NO<sub>2</sub> im (2)<sup>2</sup>B<sub>2</sub>-Zustand unter Bildung von O(<sup>1</sup>D<sub>2</sub>) befassen [6, 7, 110, 111, 160, 161, 163–169]. Erste Einlaser (d. h., Photolyse und Nachweis erfolgt mit Photonen aus einem Laser) (1+1) REMPI-TOF Experimente, unter Nachweis von NO in mehreren Bereichen zwischen 205–237 nm, kamen zu dem Schluss, dass der bei

der Photolyse gebildete Sauerstoff elektronisch angeregt sein muss [160, 167, 168]. Die von Im bzw. Richter et al. postulierte exklusive Bildung von O(<sup>1</sup>D<sub>2</sub>) und die Beteiligung von Mehrphotonenprozessen war jedoch nicht haltbar [160, 167]. Plausibel hingegen war die von mehreren Gruppen gewonnene Erkenntnis, dass die NO-Fragmente nach der Photolyse bevorzugt das höchste energetisch erreichbare Schwingungsniveau besetzen ( $v'' = 2$  bei  $\lambda = 219,8$  nm [167],  $v'' = 3$  bei  $\lambda = 212,8$  nm [160],  $v'' = 4$  bei  $\lambda = 205,6$  nm [168]). Neueste 3D-REMPI Messungen widersprechen dieser Beobachtung. Bei einem Einlaser-Experiment im Bereich zwischen 223,6-227,7 nm wird nicht eine bevorzugte Bildung von NO( $v'' = 1$ ) beobachtet, sondern NO im Schwingungsgrundzustand detektiert [6, 7]. Gründe dafür sind dabei am wahrscheinlichsten in der Natur des Experimentes zu suchen. Da für Photolyse und Detektion dasselbe Lasersystem verwendet wird, sich die Photolyseenergie also ständig verändert, sind die Konditionen für die Dissoziationsdynamik über den spektralen Nachweisbereich der NO-Fragmente nicht konstant.

Unter Verwendung von VMI, SII und konventionellen REMPI-Techniken konnten Wilkinson et al. [111] in einer neueren Arbeit zeigen, dass alle Sauerstofffragmente aus Kanal I über die von Schinke et al. [157] postulierte vermiedene Kreuzung zwischen dem (2)<sup>2</sup>B<sub>2</sub>- und dem (4)<sup>2</sup>A'-Zustand (s. Abb. 9.4) gebildet werden. Die Rotationsverteilung der korrespondierenden NO-Fragmente zeigt dabei im ersten angeregten Schwingungsniveau eine bimodale Struktur mit Maxima bei  $j'' \approx 7,5$  und  $23,5$ , während für den Schwingungsgrundzustand eine monomodale Verteilung mit einem Maximum von  $j'' \approx 9,5$  verzeichnet wird. Aus früheren 3D-REMPI Messungen, die eine detailliertere und besser aufgelöste Analyse der Rotationsschwingungsverteilungen zulassen, wurde der Befund bestätigt ( $v'' = 0$ : monomodal mit  $j'' = 10,5$ ;  $v'' = 1$ : bimodal mit  $j'' = 0,5$  und  $21,5$ ) [6, 7].

Die bei einem Bindungswinkel von  $\alpha = 110^\circ$  durchlaufene vermiedene Kreuzung kann gleichzeitig eine Auswirkung auf die durch den Parameter  $\beta$  beschriebene Anisotropie der Fragmentverteilung besitzen. Erfolgt die Dissoziation schnell bezüglich einer Rotationsperiode des Ausgangsmoleküls, kann der Anisotropieparameter in guter Näherung durch Gleichung 2.12 beschrieben werden. Im Umkehrschluss kann bei Kenntnis der

Lage des Übergangsdipol-  $\vec{\mu}$  und des Geschwindigkeitsvektors  $\vec{v}$  auf die Geometrie des Ausgangsmoleküls zum Zeitpunkt des Bindungsbruches geschlossen werden. Auf Grund der Totalsymmetrie von NO<sub>2</sub> im Grundzustand ((1)<sup>2</sup>A<sub>1</sub> bzgl. C<sub>2v</sub>) muss das Übergangsdipolmoment wie der angeregte Zustand transformieren<sup>2</sup>. Für die Anregung in den (2)<sup>2</sup>B<sub>2</sub>-Zustand heißt das, dass  $\vec{\mu}$  parallel zur Achse durch die beiden Sauerstoff-Atome liegen muss. Geht man weiter davon aus, dass  $\vec{v}$  parallel zur brechenden O-N-Bindung liegt, ist der für die Berechnung von  $\beta_0$  benötigte Winkel  $\chi$  festgelegt. Wird die Dissoziationsgeometrie durch den Winkel an der vermiedenen Kreuzung bestimmt, ergibt sich  $\beta_0 = 1,01$ . Für die Werte der Grundzustandsgeometrie ( $\alpha = 134,24^\circ$ )  $\beta_0 = 1,54$ . Ahmed [163] und Brouard et al. [109] geben den Anisotropieparameter für NO( $v'' = 0, j'' = 16, 5$ ) im Kanal I mit  $\beta = 0,6$  an. Weitere Arbeiten berichten von einer Abhängigkeit der Anisotropie vom jeweiligen NO-Schwingungszustand. Die Werte schwanken dabei von 0,3 bis 1,3 [166, 168]. Neueste Messungen, unter Verwendung von SII-Techniken, aus der Gruppe um Wilkinson et al. [112], ergeben folgendes Bild. Für NO im Schwingungsgrundzustand, das in diesem Fall als Co-Fragment auftritt, ermittelten sie einen mittleren Wert von  $\beta = 0,81$ , während im ersten schwingungsangeregten Zustand entsprechend der beiden Maxima in der Geschwindigkeitsverteilung Werte von  $\beta(j'' = 7, 5) = 0,87$  und  $\beta(j'' = 23, 5) = 0,33$  angegeben werden können. 3D-REMPI Experimente [6] zeigen zudem, dass der Anisotropieparameter stark an die NO-Rotationsquantenzahl gekoppelt ist. So lässt sich für steigendes  $j''$  eine sukzessive Abnahme der Anisotropie beobachten ( $\beta(j'' = 3, 5) \approx 1,4 \rightarrow \beta(j'' = 29, 5) \approx 0,5$ ). Der Grenzwert von 1,4 passt dabei sehr gut zu einer Dissoziation mit Grundzustandsgeometrie ( $\alpha = 134,24^\circ \Rightarrow \beta = 1,54$ ).

**Der <sup>3</sup>P<sub>j</sub>-Kanal II** Auch für den alternativen Zerfallskanal II, bei dem Sauerstoff im elektronischen Grundzustand (<sup>3</sup>P<sub>j</sub>) gebildet wird, existieren eine Reihe von Publikationen, die sich mit der Dynamik dieser Photodissoziation befassen. Aus Sicht des Sauerstofffragments ist zunächst einmal von Interesse, welches Bild sich im Hinblick auf die Aufspaltung in die drei möglichen O Spin-Bahn-Zustände <sup>3</sup>P<sub>2</sub>, <sup>3</sup>P<sub>1</sub> und <sup>3</sup>P<sub>0</sub> ergibt.

<sup>2</sup>Nur dann ist die Bedingung  $\Gamma_f \otimes \Gamma_{\vec{\mu}} \otimes \Gamma_i \epsilon \Gamma_0$  erfüllt. In diesem Fall heißt das:  $\Gamma_f \otimes \Gamma_{\vec{\mu}} \otimes (1)^2A_1 = \Gamma_f \otimes \Gamma_{\vec{\mu}} \epsilon (1)^2A_1 \Rightarrow \Gamma_f = \Gamma_{\vec{\mu}}$ .



Mit Hilfe von LIF-Messungen an thermischen und durch im Überschall-Düsenstrahl gekühlten Teilchenensembles konnte ein mittleres Verhältnis von  $^3P_2: ^3P_1: ^3P_0 = 1 : 0,56 : 0,19$  bestimmt werden. Dabei ist nur eine geringe Abhängigkeit von der eingestrahlten Photolysewellenlänge erkennbar [170,171]. Dank hochauflösender SII-Messungen gelang es Wilkinson et al. die Abhängigkeit des Spin-Bahn Verhältnisses bezüglich der O-Fragmentgeschwindigkeiten weiter aufzuschlüsseln. So verändert sich das  $^3P_2: ^3P_1: ^3P_0$  Verhältnis von 1,00:0,47:0,11 für schnelle Teilchen ( $E_{kin} \leq 12000 \text{ cm}^{-1}$ ) zu 1,00:0,71:0,15 ( $E_{kin} \leq 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) [112].

Die Zugänglichkeit von Kanal II-Daten (gerade für NO( $v'' = 0$ )-Fragmente) ist allerdings, wegen der starken Überlagerung mit dem dominanten Kanal I, teilweise schwierig. So bietet sich auf Grund der hohen Komplexität des Zerfalls (und der unterschiedlichen Photolyseenergien, die in den Publikationen verwendet wurden) kein einheitliches Gesamtbild in Bezug auf die Dynamik. Erst durch die Einführung von 3D-REMPI konnten erste, aber nicht vollständige Einblicke gewonnen werden [6]. In früheren REMPI Experimenten, bei einer Photolysewellenlänge von 248 nm, wurde aus der Verteilung der kinetischen Energie der O( $^3P_j$ )-Fragmente auf eine bimodale Besetzung des NO-Schwingungsfreiheitsgrades mit Maxima bei  $v'' = 0$  und im Bereich  $v'' = 5 - 7$  geschlossen [172–175]. Wird die Anregungsenergie erhöht (226 nm) konnte in ähnlichen Experimenten nur ein einziges Maximum zwischen  $v'' = 4$  und  $v'' = 6$  aus den Daten rekonstruiert werden [109,163]. Eine zweite Verteilung ist auf die Beteiligung des NO<sub>2</sub>-Dimers N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, das ebenfalls photolytisch unter NO Freisetzung gespalten werden kann, zurückzuführen. Gleichartige Ergebnisse ergeben sich bei einer Photolysewellenlänge von 213 nm bzw.  $\approx 200 \text{ nm}$ . Im ersten Fall liegen die Maxima der bimodalen Schwingungsverteilung bei  $v'' = 4$  und  $v'' = 10 - 11$  [164] während sie im zweiten Fall bei  $v'' = 7$  und im Bereich  $v'' = 13 - 14$  angesiedelt sind [166].

Im Gegensatz zu der bisherigen Annahme, dass es sich bei der NO-Rotationsverteilung um eine monomodale Funktion handelt, kommen neuere Messungen unter Verwendung verschiedenster Verfahren ((3D)-REMPI, VMI, SII) zu einem anderen Ergebnis hinsichtlich der Interpretation der Struktur im Energiespektrum der gebildeten O( $^3P_j$ ). Dieses Spektrum spiegelt die innere Energie der NO-Fragmente wider, welche, laut

Wilkinson et al. [112] und in weitgehender Übereinstimmung mit ersten Messungen in [6], überwiegend in hoch angeregten Rotationszuständen ( $j'' \approx 60, 5$ ) entstehen. Zusätzlich existiert ein zweites, weniger intensives Maximum bei  $j'' \approx 20, 5$ . Bezüglich der Verteilung auf die einzelnen Schwingungsniveaus liegt das Maximum im Bereich  $v'' = 0 - 1$ . Weiter lieferte eine eingehende Analyse, der aus den Sauerstoff Ion-Images rekonstruierten kinetischen Energieverteilung, entgegen der aus der Lage der Maxima naheliegenden Zuordnung einer Schwingungsprogression (die Folge der Maxima der Energieverteilung passen erstaunlich gut auf die Progression der NO-Streckschwingung) Beiträge aus der Beteiligung hoher NO-Rotationsniveaus. Anstelle einer Schwingungsprogression mit monomodaler Struktur, folgt aus den Messdaten eine Schwingungsprogression mit bimodaler Rotationsverteilung. Die ausschließlich energetische Analyse des Sauerstofffragments liefert zwar einen exakten Wert für die innere Energie des (molekularen) NO-Gegenfragments, lässt aber keine definitive Aussagen über die Aufteilung der Energie auf die Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgrade zu. Im Laufe der hier präsentierten Ergebnisse wird sich zeigen, dass gerade diese Interpretationslücke durch die Analyse der Daten aus 3D-REMPI Experimenten geschlossen werden kann.

Im Hinblick auf die Anisotropie, der bei der Photolyse entstehenden Fragmentverteilungen, lassen sich auch in diesem Fall Beispiele in der Literatur finden. Die von Ahmed et al. durchgeführten Experimente im Bereich um 266 nm ergaben bezüglich der Anisotropie der O(<sup>3</sup>P<sub>0</sub>)-Fragmentverteilung ein mittleres  $\beta$  von 1,3 [163]. Die von Wilkinson et al. durchgeführten SII-Experimente im selben Spektralbereich ergaben für O(<sup>3</sup>P<sub>2,0</sub>)-Fragmente, dass die Anisotropie mit der kinetischen Energie  $E_{kin}$  verknüpft ist. Für  $E_{kin} \approx 12000 \text{ cm}^{-1}$  ergeben sich hohe Anisotropien ( $\beta(\text{O}(\text{}^3\text{P}_2)) \approx 1,5$  bzw.  $\beta(\text{O}(\text{}^3\text{P}_0)) \approx 1,2$ ), für mittlere kinetische Energien im Bereich von  $E_{kin} \approx 4000 \text{ cm}^{-1}$   $\beta$ -Parameter von 0,6 – 0,5 und für  $E_{kin} \leq 1000 \text{ cm}^{-1}$  wieder höhere Anisotropien mit  $\beta = 0,8$  [112]. Das Maximum der ermittelten Anisotropieparameter ( $\beta = 1,3$ ), das gleichzeitig eine obere Schranke darzustellen scheint, korreliert dabei in erster Näherung gut mit dem für eine Dissoziation aus Grundzustandsgeometrie errechneten Werten von  $\beta = 1,54$ .

## 9.2 Experimentelle Randbedingungen

Zur Durchführung der Experimente wird eine Mischung von 0,8 % NO<sub>2</sub> (Linde, Reinheit=99,5 %), 0,8 % O<sub>2</sub> (Linde, Reinheit=99,996 %) und 98,4 % He/Ne Seed-Gas (Linde, Helium/Neon=70/30) hergestellt. Die Zugabe von Sauerstoff dient dazu, dass in Gleichung 9.5 beschriebene Gleichgewicht auf die Seite von NO<sub>2</sub> zu verlagern, um eine Kontamination des Probengemisches mit NO gering zu halten.



Zur vollständigen Eliminierung des in der Probenmischung vorhandenen N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, das bei den durchzuführenden Experimenten auf Grund des viel größeren Absorptionsquerschnittes<sup>3</sup> zu einem unerwünschten NO-Signal aus der Dissoziation des NO<sub>2</sub>-Dimers führt [109, 117], wird die Düse auf 85 °C aufgeheizt. Das sich in der Probenmischung immer auch NO aus dem Gleichgewicht in Gleichung 9.5 befindet, lässt sich nicht vermeiden. Da die Kühlung der Teilchen allerdings sehr effektiv geschieht, erscheint dieser Signalbeitrag nur beim Nachweis der niedrigsten Rotationszustände (signifikant bis  $\approx j'' = 5, 5$ ) im Schwingungsgrundzustand und lässt sich bei der Auswertung ausblenden. Der Stagnationsdruck für die Erzeugung des Molekularstrahls liegt für alle Experimente, welche ausschließlich in der Molekularstrahlfront (s. Kap. 8.1) durchgeführt werden, bei  $p_{stag} = 400$  mbar.

Die Detektion der NO-Fragmente erfolgt über einen (1+1) REMPI-Prozess im Spektralbereich von 218 – 237,5 nm (Laserfarbstoff: Coumarin 120, Frequenzverdopplung mit BBO I Kristall). Da sich dieser Spektralbereich in der untersuchten zweiten Absorptionsbande befindet, kann für Photolyse und Ionisation dasselbe Lasersystem verwendet werden. Dazu wird, bei allen verwendeten Messmethoden, das Signal von jeweils 5 – 10 Ionenpaketen (abhängig von der Signalintensität) bei einer Messfrequenz von 5 Hz auf der Kamera akkumuliert und anschließend im konventionellen und Event-Counting Modus ausgelesen, gespeichert und weiter verarbeitet. Die konventionellen Aufnahmen werden dabei ausschließlich zu Charakterisierungszwecken verwendet (s. Kap. 8).

---

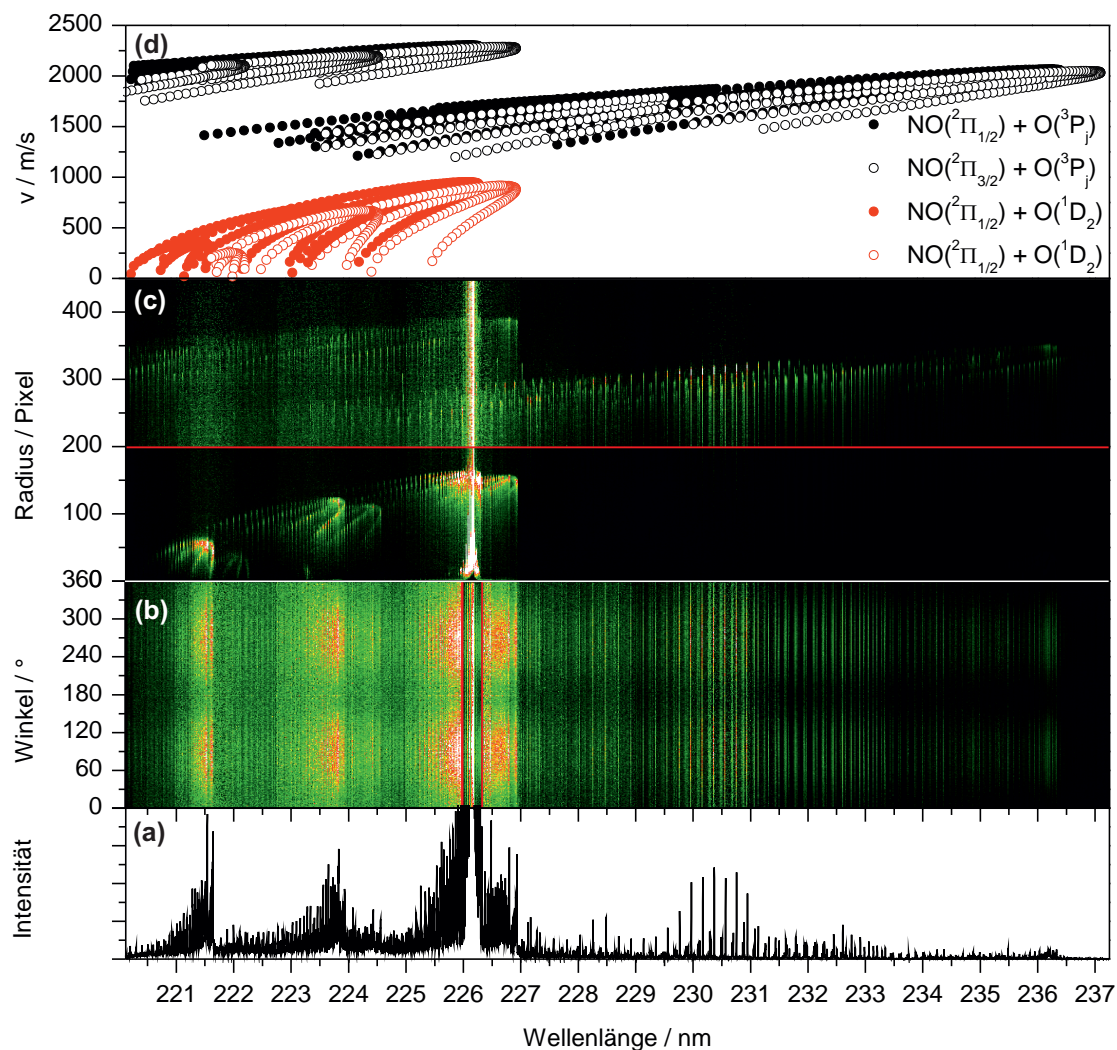
<sup>3</sup>Das Verhältnis der Absorptionsquerschnitte  $\sigma(\text{N}_2\text{O}_4)/\sigma(\text{NO}_2)$  steigt im Bereich zwischen 400 bis 200 nm von etwa 0,01 auf nahezu 100 an.

## 9.3 Photodissoziationsdynamik von NO<sub>2</sub> im (2)<sup>2</sup>B<sub>2</sub>-Zustand

Nach einem allgemeinen und breit gefassten Überblick über die experimentellen Ergebnisse der durchgeführten Studien wird wie im vorangegangenen Abschnitt, eine Trennung zwischen dem <sup>1</sup>D<sub>2</sub>-Kanal I und dem <sup>3</sup>P<sub>j</sub>-Kanal II vorgenommen. Im Anschluss an die Präsentation der Daten sollen diese bewertet, diskutiert und in einem abschließenden Abschnitt in einen Kontext zueinander und zu früheren Arbeiten gestellt werden.

### 9.3.1 Experimentelle Ergebnisse

Die hohe Komplexität der Photodissoziation von NO<sub>2</sub> aus dem (2)<sup>2</sup>B<sub>2</sub>-Zustand lässt sich bereits ohne eingehende Analyse nur anhand der hohen Signaldichte im REMPI-Spektrum erahnen. Abbildung 9.5 zeigt das auf das Absorptionsspektrum (s. Abb. 9.2) und die Laserleistung normierte  $\alpha$ - $\lambda$ - (b) und  $r$ - $\lambda$ -Map (c) der NO-Fragmente sowie das durch Radien-Integration erhaltene REMPI-Spektrum (a) und die aus der Analyse der 4418 einzelnen Übergänge ermittelten Geschwindigkeiten von NO (d). Betrachtet man das radienaufgelöste 3D-REMPI, erkennt man zwei voneinander separierte Signalgruppen unterhalb und oberhalb eines Radius von  $\approx 200$  Pixel. Diese lassen sich auf die, in der Übersicht über die Photophysik der Verbindung eingeführten, beiden Zerfallskanäle I ( $r < 200$  Pixel mit O(<sup>1</sup>D<sub>2</sub>)-Gegenfragment) und II ( $r > 200$  Pixel mit O(<sup>3</sup>P<sub>j</sub>)-Gegenfragment) zurückführen (s. Abb. 9.5 (c)). Das im Spektralbereich von 226 – 226,35 nm erkennbare, sich über alle Radien erstreckende Signal stammt aus der (unvermeidlichen) thermischen Dissoziation von NO<sub>2</sub>. Die aus diesem Prozess stammenden NO-Fragmente werden bei der Erzeugung des Molekularstrahls effizient gekühlt und treten deshalb nur in den niedrigsten Rotationszuständen auf. Die Erstreckung des Signals über alle Radien, das heißt, über alle Geschwindigkeiten, ist dabei ein Artefakt auf Grund hoher Signalintensität, die den Detektor überstrahlt. In Wahrheit besitzt diese NO-Spezies nur eine vernachlässigbare Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Molekularstrahls. Für die Auswertung



**Abb. 9.5:** Übersichts-3D-REMPI-Spektrum. (a) Aus Radien-Integration erhaltenes REMPI. (b)  $\alpha$ - $\lambda$ -Map und (c)  $r$ - $\lambda$ -Map der NO-Fragmente. Für einen besseren Kontrast ist die Falschfarbendarstellung im Bereich 226 – 226,35 nm bzw. ab einem Radius von 200 Pixel angepasst (rote Linie). (d) Darstellung der ermittelten NO-Geschwindigkeiten. Kanal I (O(<sup>1</sup>D<sub>2</sub>)) ist mit roten, Kanal II (O(<sup>3</sup>P<sub>j</sub>)) mit schwarzen Kreisen symbolisiert. Das intensive Signal um 226 nm resultiert aus dem thermischen Zerfall von NO<sub>2</sub> und wird bei der Auswertung ausgeblendet.

wird dieser Bereich ausgenommen<sup>4</sup> und beeinflusst die Ergebnisse somit nicht. Die aus dem  $r$ - $\lambda$ -Map extrahierten Geschwindigkeiten, aufgetrennt nach Zerfallskanal und NO

<sup>4</sup>Die in Kap. 3.3.2.1 erwähnte Fit-Routine nach [88] erlaubt die Ausblendung von Bereichen des Spektrums in der Wellenlängen- bzw. Geschwindigkeitsdomäne.

Spin-Bahn-Zustand, sind in Abbildung 9.5 (d) zusammengefasst.

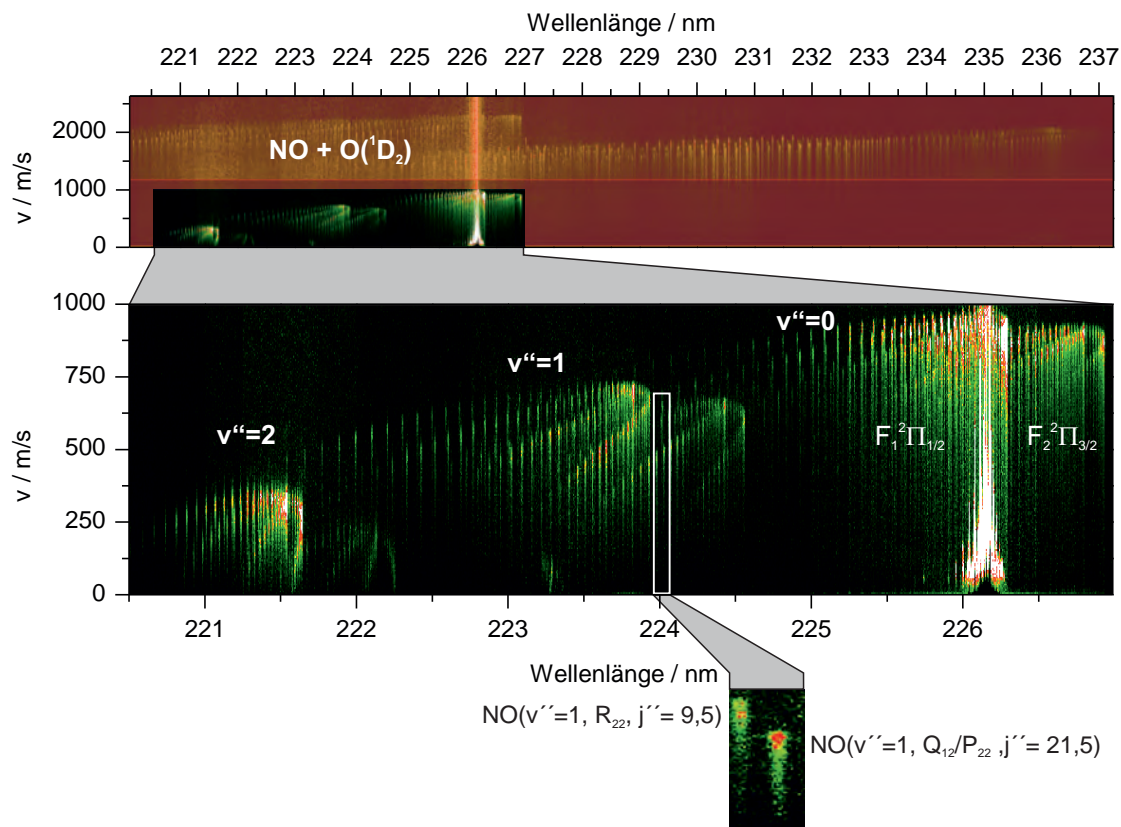
Der in dieser Arbeit analysierte REMPI-Prozess erfolgt über den <sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>-Zustand. Im dargestellten Spektralbereich finden sich aber auch andere REMPI-Übergänge (z. B. 223, 272–223, 418 nm BX-Übergang [92]). Diese erhöhen die Vielschichtigkeit der Daten zusätzlich. Dank der 3D-Techniken können diese Signalgruppen jedoch identifiziert und entsprechend berücksichtigt werden. Eine eingehende Analyse dieser Beiträge wird jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgenommen, da sie zum einen (nur) redundante Informationen beinhalten, die bereits durch den untersuchten REMPI-Prozess abgedeckt werden und zum anderen ein teilweise sehr schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis besitzen, was die Güte der Ergebnisse negativ beeinflusst.

Im Folgenden erfolgt aus Gründen der Übersichtlichkeit die Trennung zwischen den beiden verschiedenen Dissoziationspfaden I und II.

### 9.3.1.1 Der <sup>1</sup>D<sub>2</sub>-Kanal I

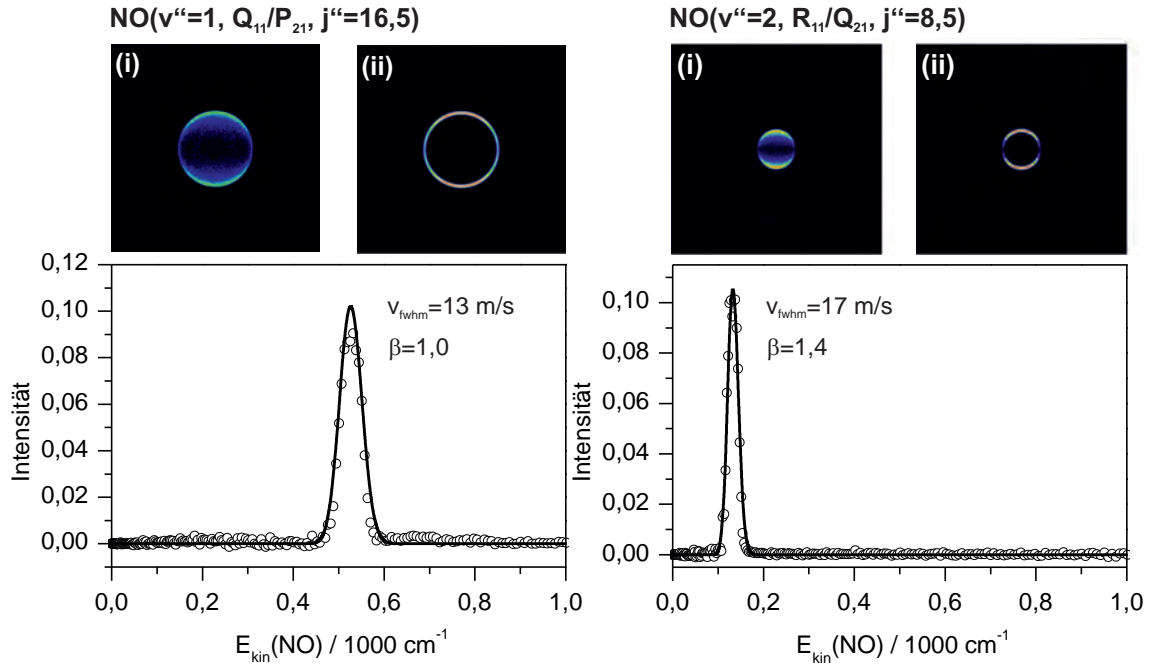
Der <sup>1</sup>D<sub>2</sub>-Dissoziationskanal I produziert neben NO im Grundzustand Sauerstofffragmente, die sich im ersten elektronisch angeregten Zustand (<sup>1</sup>D<sub>2</sub>) befinden. Abbildung 9.6 zeigt einen vergrößerten und mit Details versehenen Ausschnitt aus dem normierten Gesamtspektrum (s. Abb. 9.5), das ausschließlich Signalbeiträge aus diesem Zerfallsprozess zeigt. Klar voneinander trennbar sind die einzelnen NO Spin-Bahn-Niveaus sowie die jeweiligen Schwingungszustände. Die vergrößerte Detailansicht verdeutlicht zudem, dass es möglich ist, auch bezüglich der Rotationszustände zu trennen. Jeder der 3D-Peaks enthält dabei die gleiche Information wie ein entsprechendes Ion-Image, von denen zwei in Abbildung 9.7 dargestellt sind. Diese zeichnen sich vor allem durch ihre hohe Anisotropie aus. Die aus der Analyse erhaltenen kinetischen Energieverteilungen lassen sich sehr gut durch Verwendung einer einzigen Gauss-Funktion für die Fragmentverteilung (s. Kap. 6.1.2.4) beschreiben und besitzen sehr kleine Halbwertsbreiten ( $\bar{v}_{fwhm} = 14 \pm 1 \text{ m s}^{-1}$ ), deren Zustandekommen im späteren Verlauf noch zu diskutieren ist.

Die Auswertung der REMPI-Spektren, hinsichtlich der NO-Rotationsverteilungen in den einzelnen Schwingungsniveaus, erfolgt durch Verwendung der in Kapitel 6.2 erläu-



**Abb. 9.6:** (1+1) REMPI-Spektrum des <sup>1</sup>D<sub>2</sub>-Kanal I. Die Vergrößerung am unteren Bildrand zeigt zwei rovibronische geschwindigkeitsaufgelöste NO-Übergänge.

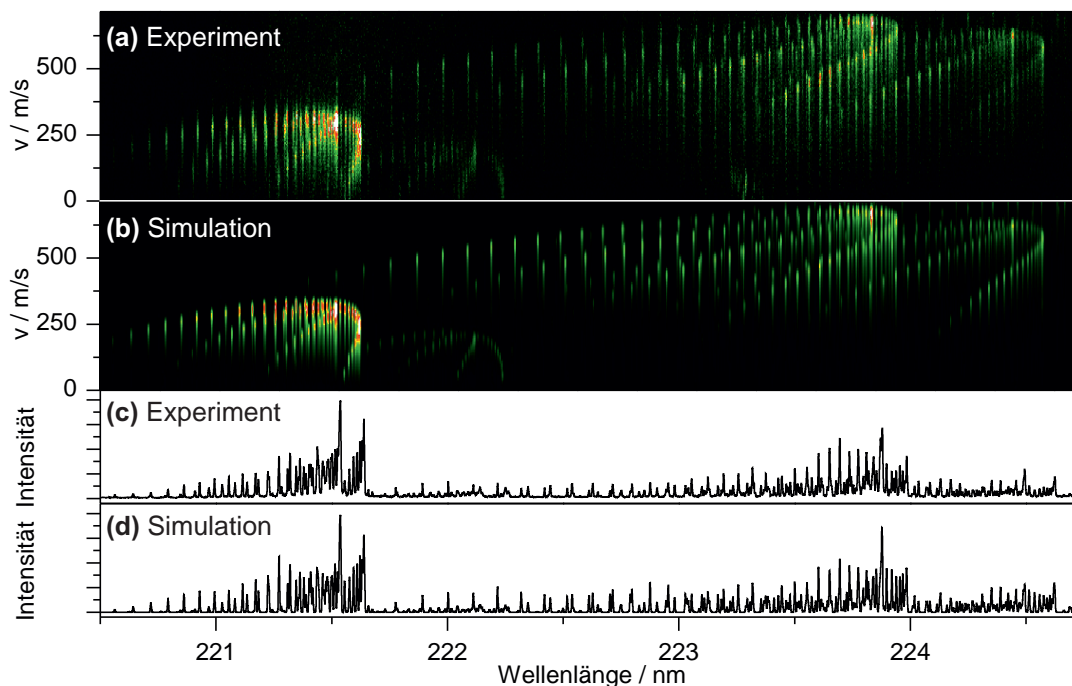
terten Fit-Routine [88]. An dieser Stelle sei ein exemplarischer Fit über einen kleinen Bereich des Gesamtspektrums gezeigt. Abbildung 9.8 (a) zeigt die Rohdaten des REMPI Experiments und (b) die aus der Auswertung gewonnene Simulation des Spektrums. Im unteren Bildbereich sind zum Vergleich das durch Radienintegration erhaltene experimentelle (c) bzw. simulierte (d) REMPI-Spektrum aufgetragen. Zur Berücksichtigung der spektralen Linienbreite des Ionisationslasers wird der in [6] ermittelte Wert von  $0,16 \text{ cm}^{-1}$  verwendet. Wie man erkennt, stimmen sowohl die 3D- als auch die konventionellen REMPI-Spektren sehr gut überein, so dass man davon ausgehen kann, dass die daraus abgeleiteten Rotationsverteilungen die Realität widerspiegeln. Die Auswertung der REMPI-Spektren hinsichtlich der NO-Rotationsverteilungen in den einzelnen Schwingungsniveaus ergibt damit folgendes, in Abbildung 9.9 dargestellte Bild. Für den Schwingungsgrundzustand von NO lässt sich die Rotationsverteilung



**Abb. 9.7:** (i) Velocity-Map Ion-Images von NO in verschiedenen rovibronischen Zuständen bei Photolyse im <sup>1</sup>D<sub>2</sub>-Kanal I. Die Photolyseenergien entsprechen den Peak-Positionen der Übergänge im REMPI-Spektrum (s. auch Tab. A.6). (ii) Zeigt den Schnitt durch die 3D-Fragmentverteilung, gewonnen mit Hilfe der in Kap. 6.1.2.4 beschriebenen Methode.

in sehr guter Näherung durch eine einzige Gauss-Funktion mit einem Maximum bei  $j'' = 6,5$  für den F<sub>1</sub> <sup>2</sup>Π<sub>1/2</sub>- bzw.  $j'' = 11,5$  für den F<sub>2</sub> <sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub>-Zustand beschreiben. Der aus energetischer Sicht günstiger gelegene F<sub>1</sub> <sup>2</sup>Π<sub>1/2</sub> NO Spin-Bahn-Zustand weist dabei eine um den Faktor  $\approx 2$  höhere Population auf als der F<sub>2</sub> <sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub>. Dieses monomodale Verhalten ist zur Beschreibung des  $v'' = 1$  nicht mehr adäquat. Hier findet sich eine multimodale Verteilung mit einem globalen Maximum bei  $j'' = 0,5$  (F<sub>1</sub> <sup>2</sup>Π<sub>1/2</sub>) bzw.  $1,5$  (F<sub>2</sub> <sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub>). Interessant ist, dass nach dem ersten Maximum das zweite einen Abstand von etwa 13 bzw. 10 Rotationsquantenzahlen aufweist und die weitere Modulation mit  $\Delta j'' \approx 5$  voranschreitet. Auch hier liegt, in Übereinstimmung mit dem  $v'' = 0$ -Niveau eine Bevorzugung von NO(F<sub>1</sub> <sup>2</sup>Π<sub>1/2</sub>) (Faktor 2) vor. Der höchste, im untersuchten Spektralbereich vorkommende NO-Schwingungszustand mit  $v'' = 2$ , zeichnet sich im Vergleich dazu durch eine bimodale Verteilung der Rotationsniveaus mit Maxima



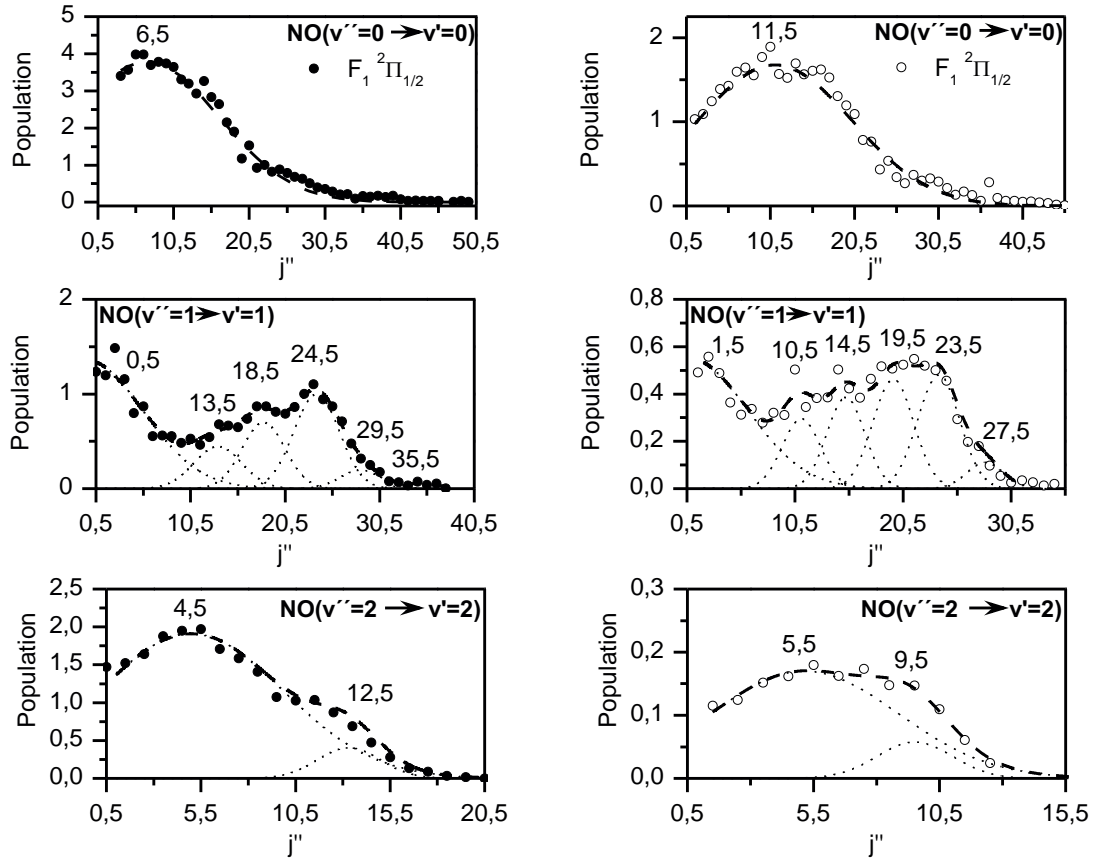


**Abb. 9.8:** (a) Rohdaten des experimentell ermittelten REMPI-Spektrums. (b) Ergebnis der in Kap. 6.2 beschriebenen Fit-Routine. Der Vergleich der Spektren (c) und (d) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung.

bei  $j'' = 4, 5$  und  $12, 5$  ( $F_1 \ ^2\Pi_{1/2}$ ) bzw.  $j'' = 5, 5$  und  $9, 5$  ( $F_2 \ ^2\Pi_{3/2}$ ) aus. Das Verhältnis der beiden Spin-Bahn-Zustände liegt hierbei weit über dem bis dahin vorherrschenden Faktor von zwei. Dies lässt sich vor allem auf die sehr geringe Intensität und das damit schlechtere Signal/Rausch-Verhältnis der  $\text{NO}(F_2 \ ^2\Pi_{3/2})$  zurückführen. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Rotationsanalyse findet sich in Tabelle 9.1. Es ist ersichtlich,

Kanal I	NO( $v'', v'$ )		
	(2, 2)	(1, 1)	(0, 0)
$F_1 \ ^2\Pi_{1/2}$	0,14	0,16	0,40
$F_2 \ ^2\Pi_{3/2}$	0,01	0,08	0,21
$\Sigma$	<b>0,15</b>	<b>0,23</b>	<b>0,62</b>

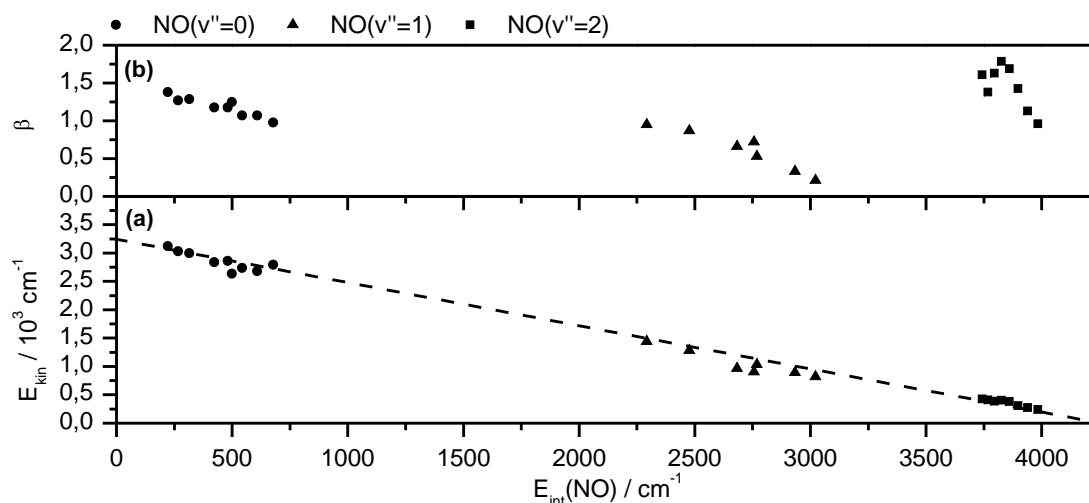
**Tab. 9.1:** Übersicht über der Verteilung der NO-Produktzustände auf die möglichen Schwingungsniveaus und Spin-Bahn-Zustände in Kanal I.



**Abb. 9.9:** Rotationsverteilung der NO-Fragmente aus Kanal I für alle im Spektralbereich auftretenden Schwingungszustände. Die Spin-Bahn-Zustände sind durch volle ( $F_1$   $^2\Pi_{1/2}$ ) bzw. offene Symbole ( $F_2$   $^2\Pi_{3/2}$ ) gekennzeichnet.

dass der Hauptteil der NO-Produktzustände in  $v'' = 0$  (62 %) produziert wird. Auf die beiden weiteren experimentell erfassten Schwingungsniveaus entfallen dementsprechend 23 % ( $v'' = 1$ ) beziehungsweise 15 % ( $v'' = 2$ ). Es ist allerdings anzumerken, dass die relativen Anteile auf Grund der sich über den Spektralbereich ändernden Photolyseenergie nur bedingt miteinander vergleichbar sind.

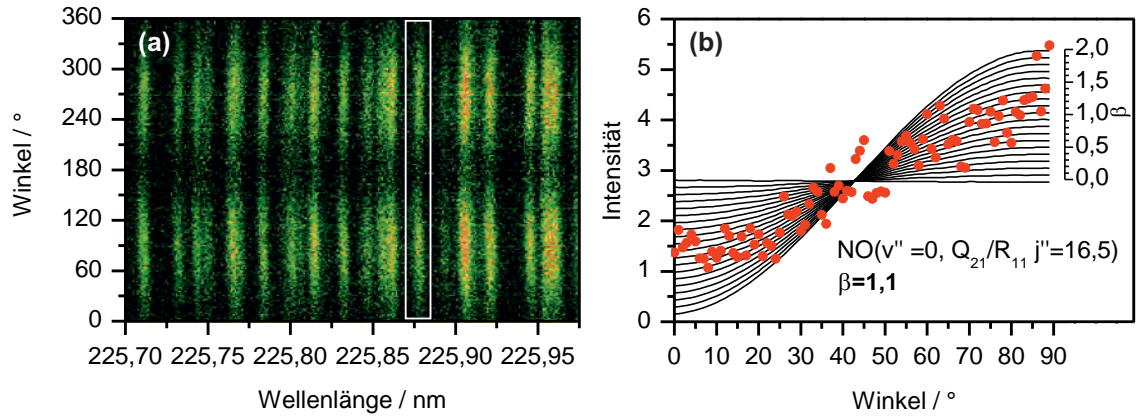
Die zu diesem Zerfallskanal korrespondierenden Geschwindigkeiten (s. Abb. 9.5 (d)) bieten zusammen mit der Auswertung (s. Abb. 9.10 und Tab. A.6) der zusätzlich aufgenommenen Ion-Images, aus energetischer Sicht, folgendes Bild. Die Erhöhung der inneren Energie muss zu 100% durch die Reduktion der kinetischen Energie kompensiert werden. Insgesamt werden im Durchschnitt etwa 8 % der Exzessenergie in die translatorischen Freiheitsgrade der Fragmente und etwa 11 % in die innere Energie von



**Abb. 9.10:** Zusammenfassung der Ion-Images aus der Photolyse im Kanal I. Das O(<sup>1</sup>D<sub>2</sub>) Gegenfragment hat eine konstante innere Energie von  $E_{\text{el}}(\text{O}^1\text{D}_2) = 15867,862 \text{ cm}^{-1}$ . (a) Gesamte kinetische Energie, (b) Anisotropieparameter  $\beta$ .

NO umverteilt. Der Großteil der Exzessenergie wird für die Bildung des angeregten Sauerstofffragments ( $E_{\text{el}}(\text{O}^1\text{D}_2) = 15867,862 \text{ cm}^{-1}$ ) benötigt und ist mit durchschnittlich 81 % zu beziffern.

Die aus den Ion-Images gewonnene Anisotropie der NO-Fragmentverteilung nimmt von etwa 1,4 ( $v'' = 0, j'' = 12,5$ ) auf 0,2 ( $v'' = 1, j'' = 26,5$ ) ab (s. Abb. 9.10 (b)). Dieser Trend bestätigt sich auch bei der manuellen Auswertung, die an dieser Stelle einmal exemplarisch verdeutlicht werden soll (s. Abb. 9.11). Durch die in Kapitel 6.2 beschriebene Wellenlängenintegration über einen (isolierten) REMPI-Peak und anschließendem Vergleich der experimentellen Winkelverteilung (rote Punkte, s. Abb. 9.11 (b)) mit der idealisierten (schwarze Kurve, s. Abb. 9.11 (b)), kann über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate ein Anisotropieparameter mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,1$  bestimmt werden. Angewandt, auf das in Abbildung 9.6 gezeigte  $\alpha$ - $\lambda$ -Map, können für Kanal I Anisotropieparameter in Abhängigkeit des rovibronischen Zustands von NO angegeben werden. Bei der Auswertung ist allerdings zu berücksichtigen, dass Kanal I immer von Kanal II überlagert wird (s. Abb. 9.5). Somit muss die in Kapitel 6.2 formulierte Bedingung, dass sich die zur Bestimmung der Anisotropieparameter genutzten Verteilungen nicht mit anderen überlagern dürfen, modifiziert werden, da ansonsten keine

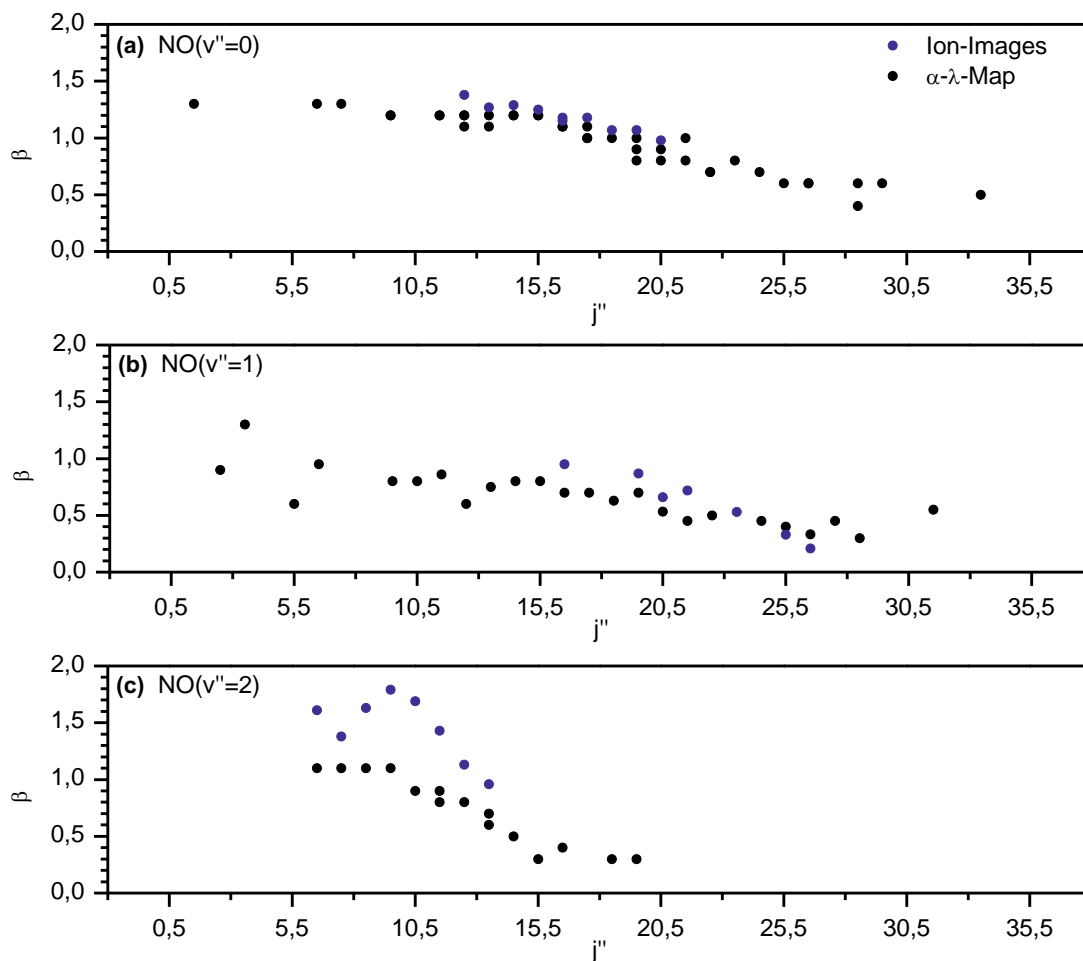


**Abb. 9.11:** Veranschaulichung der Bestimmung von Anisotropieparametern aus dem NO  $\alpha$ - $\lambda$ -Map (a). Die Wellenlängenintegration zur Bestimmung der Winkelverteilung (b) (rote Punkte) erfolgt innerhalb des weißen Kastens für den NO( $v'' = 0$ ,  $Q_{21}/R_{11}$ ,  $j'' = 16,5$ )-Übergang. Die mit schwarzen Linien gekennzeichneten Kurven stellen die idealen Winkelverteilungen für den Bereich  $0 \leq \beta \leq 2$  in Schritten von 0,1 dar. Die in Kap. 6.2 beschriebene Methode zur Bestimmung des Anisotropieparameters liefert damit  $\beta = 1,1$ .

$\beta$ -Parameter bestimmbar sind. Es werden aber nur Übergänge berücksichtigt, bei denen der Beitrag aus Kanal I  $\geq 80\%$  der Gesamtintensität ist. Die Zusammenfassung der daraus erhaltenen Ergebnisse ist in Abbildung 9.12 dargestellt. Die in großen Teilen sehr gute Übereinstimmung der aus dem Ion-Map stammenden Anisotropieparameter mit denen der Ion-Images belegt, dass die getroffenen Annahmen zu korrekten Ergebnissen führen.

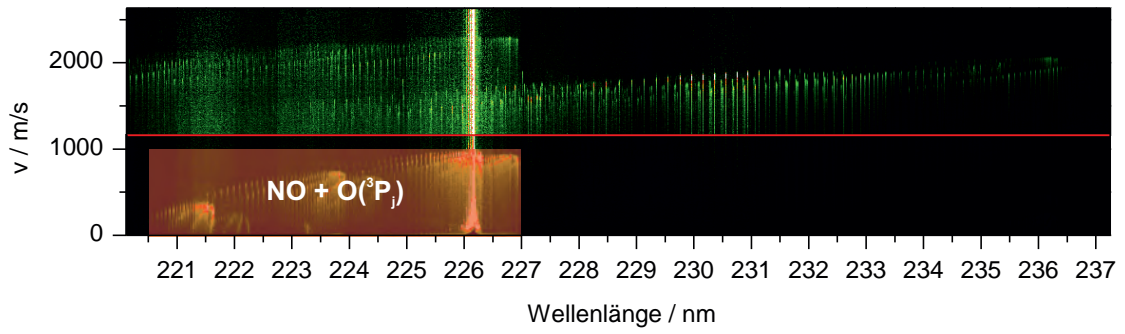
### 9.3.1.2 Der <sup>3</sup>P<sub>j</sub>-Kanal II

Neben der Bildung im elektronisch angeregten <sup>1</sup>D<sub>2</sub>-Zustand kann Sauerstoff in einem konkurrierenden Dissoziationsprozess auch im elektronischen Grundzustand (<sup>3</sup>P<sub>j</sub>,  $j = 2, 1, 0$ ) gebildet werden. Die entsprechenden Beiträge im REMPI-Spektrum sind in Abb. 9.13 nochmals verdeutlicht. Auch in diesem Fall lassen sich, analog zu Kanal I, die einzelnen Schwingungsniveaus (wenngleich dies im Bereich des Überlapps zwischen <sup>1</sup>D<sub>2</sub>- und <sup>3</sup>P<sub>j</sub>-Kanal nicht mehr so deutlich erkennbar ist) eindeutig zuordnen und voneinander trennen. Das Auftreten dieser Signale bei größeren Radien, das



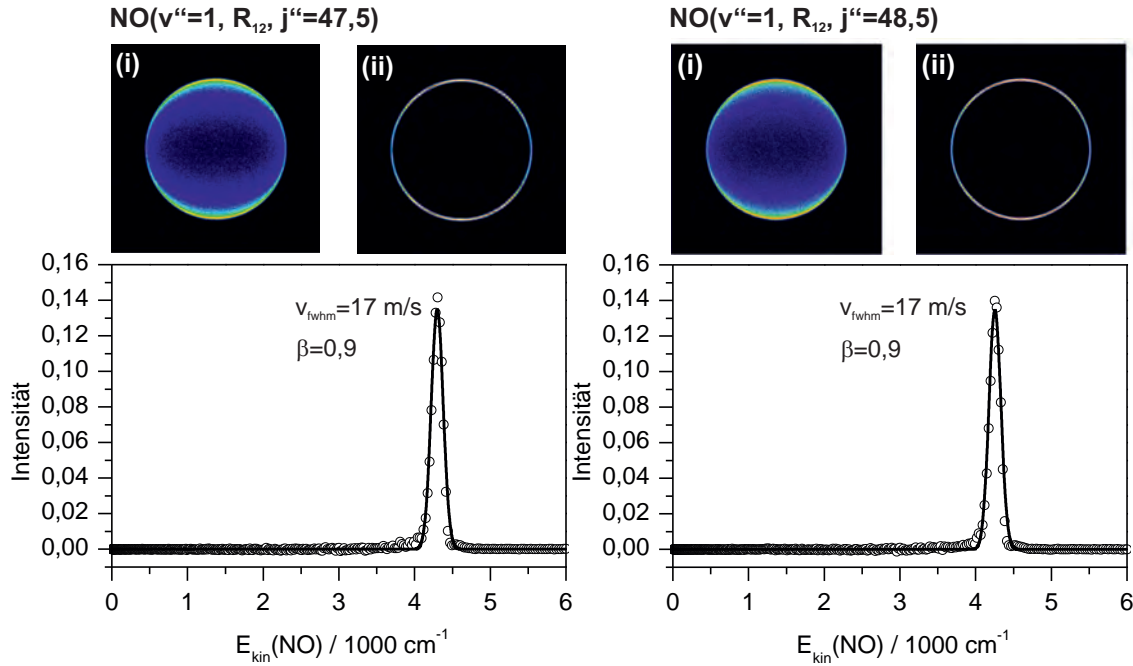
**Abb. 9.12:** Übersicht über die gewonnenen  $\beta$ -Parameter aus den  $\alpha$ - $\lambda$ -Maps, aufgeschlüsselt nach den NO-Schwingungsniveaus. Die Abweichungen zwischen dem Ion-Map und den Images für NO( $v'' = 2$ ) resultiert aus der bei kleineren Radien besseren Winkelauflösung der Bilder. Die Ion-Images bieten wegen des besseren Signal/Rausch-Verhältnisses die verlässlicheren Werte.

heißt, bei höheren Geschwindigkeiten, lässt sich darauf zurückführen, dass der nunmehr nicht mehr für die Bildung von elektronisch angeregtem Sauerstoff benötigte Anteil der Exzessenergie, für eine gegebene innere Energie des NO-Fragments, vollständig in Translation umgesetzt wird. Dieses Verhalten lässt sich ebenfalls an den in Abbildung 9.14 gezeigten und in Tabelle A.7 zusammengefassten Ion-Images dieses Produktkanals ansehen. Auch hier zeichnen sich die mit einer Gauss-Funktion beschreibbaren NO-Fragmentverteilungen durch hohe Anisotropie und sehr schmale Halbwertsbreiten



**Abb. 9.13:** (1+1) REMPI-Spektrum des <sup>3</sup>P<sub>j</sub>-Kanal II. Die rot markierten Beiträge stammen aus Kanal II

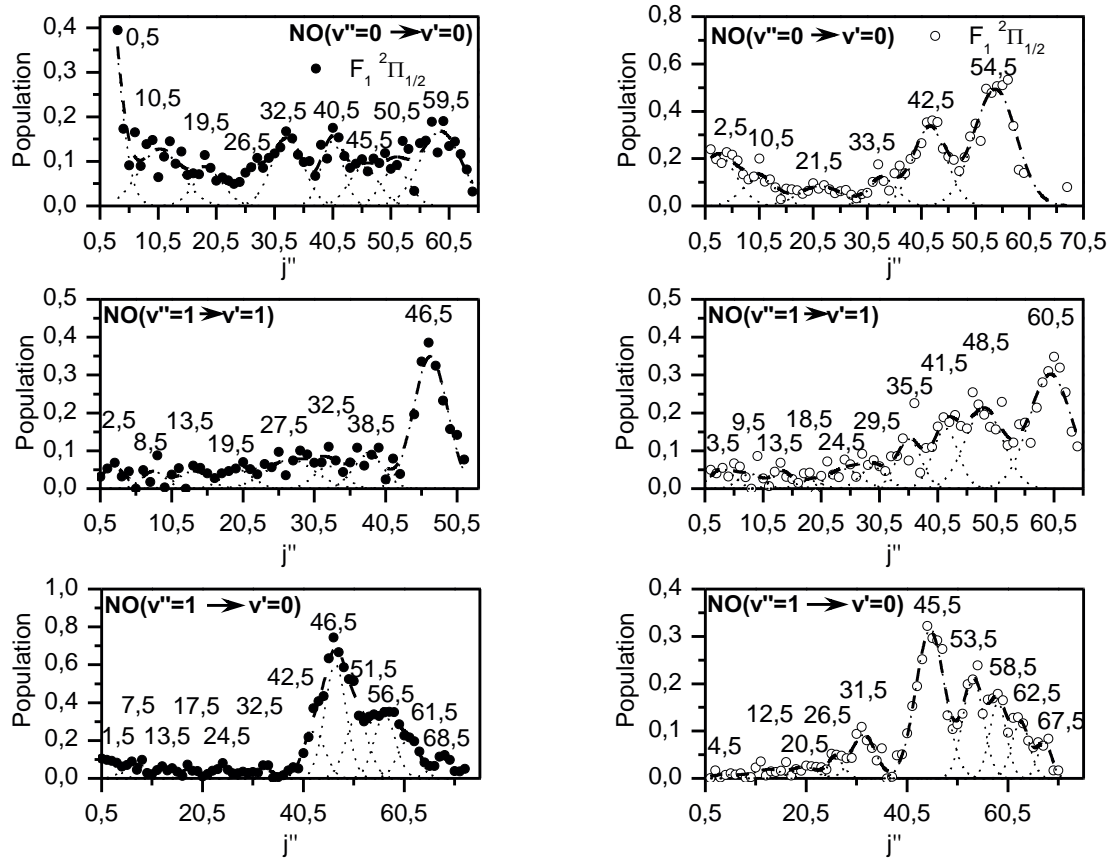
aus, die im Durchschnitt für die aufgenommenen Ion-Images  $\bar{v}_{fwhm} = 17 \text{ m s}^{-1}$  beträgt. Die Analyse, der dem  $r$ - $\lambda$ -Map zugrunde liegenden Verteilung der Rotationszustände für diesen Dissoziationszweig, fördert die überaus komplexe Natur dieses photochemischen Zerfalls zu Tage. Die Abbildungen 9.15 und 9.16 zeigen alle, im experimentell erfassten Spektralbereich, ermittelbaren Rotationsverteilungen in den jeweiligen NO-Schwingungsniveaus. Unmittelbar erkennbar ist die hochkomplexe multimodale Struktur, die allen Verteilungen zu Grunde liegt. Für den Schwingungsgrundzustand ergibt die Auswertung Maxima mit  $\Delta j'' \approx 10$  bis  $j'' = 59,5$  für den NO(F<sub>1</sub> <sup>2</sup>Π<sub>1/2</sub>) Zustand bzw. 55,5 bei NO(F<sub>2</sub> <sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub>). Dabei liegt das Gewicht auf den höheren Rotationsniveaus, gut erkennbar bei NO(F<sub>2</sub> <sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub>). Für die Besetzung der Rotationszustände der schwingungsangeregten NO-Fragmente ergibt sich ein weitgehend ähnliches Bild. Auch hier bedarf es einer multimodalen Verteilung, deren Gewicht auf den höheren Rotationsniveaus liegt. Einen Sonderfall stellt dabei die Verteilung von NO( $v'' = 1$ ) dar. Für sie können aus der Analyse des REMPI-Spektrums redundante Informationen gewonnen werden, da diese Fragmente über zwei verschiedene REMPI-Prozesse (diese benutzen unterschiedliche Schwingungsniveaus des <sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>-Zwischenzustands: <sup>2</sup>Π<sub>Ω</sub>( $v'' = 1$ ) → <sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>( $v' = 0$ ) bzw. <sup>2</sup>Π<sub>Ω</sub>( $v'' = 1$ ) → <sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>( $v' = 1$ )) nachgewiesen werden können. Der direkte Vergleich beider Rotationsverteilungen zeigt, dass die generelle Struktur, trotz der sich stark unterscheidenden Exzessenergie ( $\Delta E_{ex} \approx 2300 \text{ cm}^{-1}$ ), erhalten bleibt. Der erkennbare Unterschied in den Gesamtintensitäten (s. dazu auch Tab. 9.2) kann dabei in erster Linie darauf zurückgeführt werden, dass im Bereich



**Abb. 9.14:** (i) Velocity-Map Ion-Images von NO in verschiedenen rovibronischen Zuständen bei Photolyse im  $^3P_j$ -Kanal II. Die Photolyseenergien entsprechen den Peak-Positionen der Übergänge im REMPI-Spektrum (s. auch Tab. A.7). (ii) Zeigt den Schnitt durch die 3D-Fragmentverteilung, gewonnen mit Hilfe der in Kap. 6.1.2.4 beschriebenen Methode.

des  $^2\Pi_{\Omega}(v'' = 1) \rightarrow ^2\Sigma^+(v' = 1)$  Übergangs beide Dissoziationskanäle offen sind, während im Bereich des  $^2\Pi_{\Omega}(v'' = 1) \rightarrow ^2\Sigma^+(v' = 0)$ -Nachweises nicht mehr genügend Exzessenergie zur Verfügung steht um NO( $v'' = 1$ ) und O( $^3P_j$ ) zu bilden und somit Kanal II exklusiv auftritt. Die Unterschiede in den Intensitätsmustern (gerade für den F<sub>2</sub>  $^2\Pi_{\frac{3}{2}}$  Spin-Bahn-Zustand) lassen sich auf das im Bereich des  $^2\Pi_{\Omega}(v'' = 1) \rightarrow ^2\Sigma^+(v' = 1)$  Übergangs schlechtere Signal/Rausch-Verhältnis zurückführen. Die weiteren NO-Schwingungszustände (bis einschließlich  $v'' = 4$ ) sind nur in einfacher Ausführung erfassbar und bestätigen wiederum das multimodale Verhalten. Die in regelmäßigen Abständen, etwa alle zehn Rotationsquantenzahlen auftretende Modulation, reihen sich nahtlos in die bereits besprochenen Verteilungen ein. Das verrauschte Ergebnis für NO(F<sub>1</sub>  $^2\Pi_{\frac{1}{2}}$ ,  $v'' = 2$ ) kann auf die Datenlage zurückgeführt werden. Bei diesen, sich am „blauen“ Ende des Spektrums befindenden Übergängen, stehen nicht



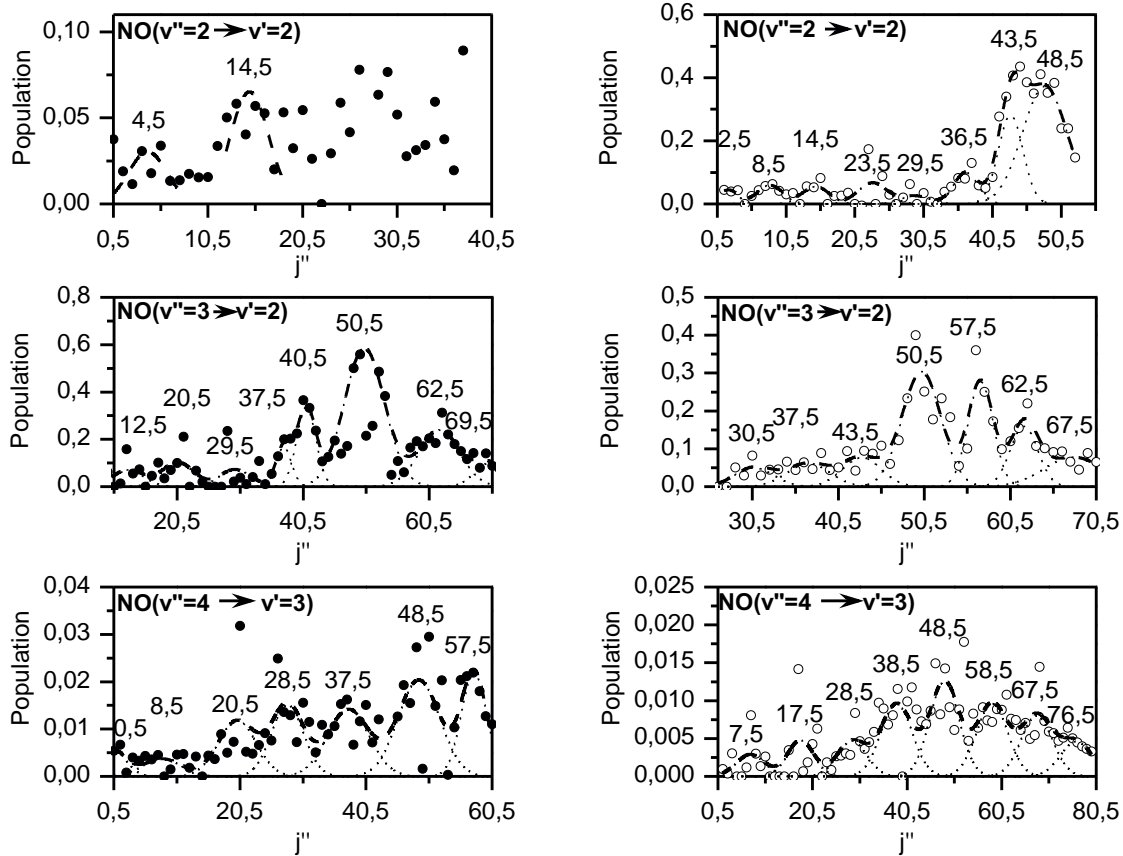


**Abb. 9.15:** Rotationsverteilung im Kanal II für NO in  $v'' = 0$  und  $v'' = 1$ . Die Spin-Bahn-Zustände sind durch volle ( $F_1 \ 2\Pi_{1/2}$ ) bzw. offene Symbole ( $F_2 \ 2\Pi_{3/2}$ ) gekennzeichnet. Die gestrichelten Kurven dienen als Leitlinien und stammen aus einem Fit mit Gauss-Kurven.

mehr alle sechs Rotationszweige zur Auswertung zur Verfügung, bemerkbar in einem größerem Rauschen. Für NO( $F_2 \ 2\Pi_{3/2}$ ,  $v'' = 2$ ) ist eine vollständigere Erfassung der Rotationsübergänge möglich. Dies äußert sich in einem besseren Signal/Rausch-Verhältnis in Abbildung 9.16. Die Verteilung der NO-Produktzustände auf die Schwingungsniveaus lässt sich durch Integration der Rotationsverteilungen, dargestellt in Tabelle 9.2, ermitteln. Dabei ist jedoch zu beachten, dass Bereiche existieren in den beide Dissoziationspfade oder *exklusiv* der  $^3P_j$ -Kanal beschriftet werden können, keine unmittelbaren Rückschlüsse auf die Schwingungsverteilung möglich sind. Ob dies Anhand der Datenlage überhaupt möglich ist, wird im nachfolgenden Unterkapitel zu diskutieren sein.

Aus dem energetischen Blickwinkel stellt sich für die Dissoziationsdynamik von NO<sub>2</sub>





**Abb. 9.16:** Fortsetzung der Rotationsverteilung im Kanal II für NO in  $v'' = 2-4$ . Die Spin-Bahn-Zustände sind durch volle ( $F_1 \ ^2\Pi_{1/2}$ ) bzw. offene Symbole ( $F_2 \ ^2\Pi_{3/2}$ ) gekennzeichnet. Die gestrichelten Kurven dienen wiederum als Leitlinien.

im Kanal II folgendes Bild dar. Wie in Abbildung 9.5 bereits dargestellt und für die zusätzlich aufgenommenen Ion-Images in Tabelle A.7 zusammengefasst, wird ein überwiegender Teil der Exzessenergie in kinetische Energie umgewandelt ( $\approx 69\%$ ). Der Rest ( $31\%$ ) verbleibt in den inneren Freiheitsgraden des NO-Fragments, da der gebildete Sauerstoff im elektronischen Grundzustand definitionsgemäß keine innere Energie besitzt.

Betrachtet man die Anisotropieparameter der gemessenen Ion-Images und der aus dem REMPI-Spektrum bestimmten Werte (s. Abb. 9.17) zeigt sich, analog zu Kanal I, auch hier die abnehmende Tendenz mit steigender Rotationsquantenzahl (von 1,4 bei NO( $v'' = 1, j'' = 3, 5$ ) bis minimal 0,1 bei NO( $v'' = 4, j'' = 59, 5$ )). Aus Gründen der geringen Signalintensität und der Überlagerung mit den entsprechenden Teilbereichen

Kanal II	NO(v'',v')					
	(4, 3)	(3, 4)	(2, 2) <sup>a</sup>	(1, 1) <sup>a</sup>	(1, 0)	(0, 0) <sup>a</sup>
F <sub>1</sub> <sup>2</sup> Π <sub>1/2</sub>	0,009	0,147	0,020	0,062	0,162	0,097
F <sub>2</sub> <sup>2</sup> Π <sub>3/2</sub>	0,006	0,071	0,080	0,102	0,084	0,160
Σ	<b>0,015</b>	<b>0,218</b>	<b>0,100</b>	<b>0,164</b>	<b>0,246</b>	<b>0,257</b>

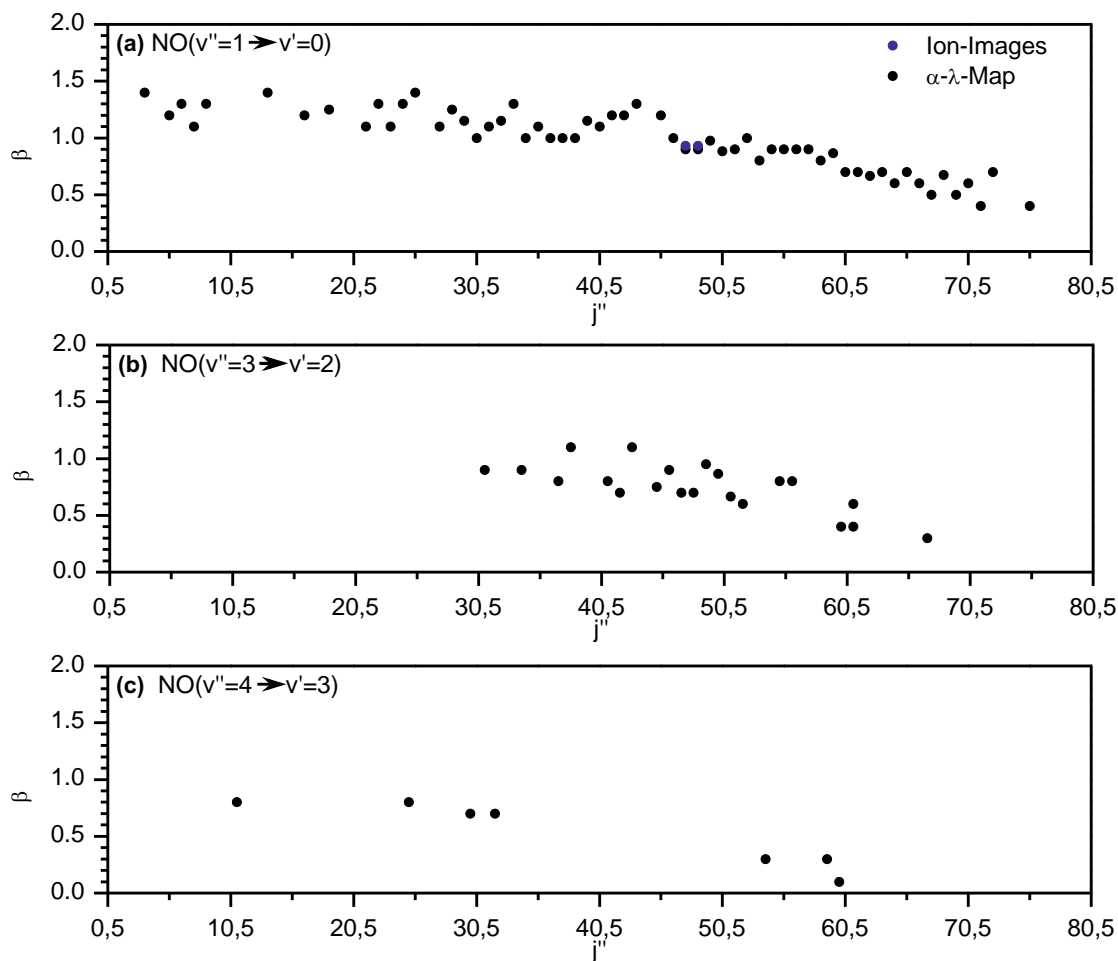
**Tab. 9.2:** Übersicht über der Verteilung der NO-Produktzustände auf die möglichen Schwingungsniveaus und Spin-Bahn-Zustände in Kanal II. Die mit <sup>a</sup> gekennzeichneten REMPI-Übergänge beschreiben Spektralbereiche in denen beide Dissoziationskanäle energetisch zugänglich sind.

des <sup>1</sup>D<sub>2</sub>-Kanal I lassen sich für  $v'' = 0$  bzw. 2 keine  $\beta$ -Parameter aus dem  $\alpha$ - $\lambda$ -Map (s. Abb. 9.17) bestimmen. Die in Abbildung 9.17 zusätzlich eingetragenen und sehr gut mit den Ergebnissen aus dem Ion-Map übereinstimmenden  $\beta$ -Parameter aus den VMI-Experimenten (rote Kreise) zeigen jedoch, dass für die analysierten Bereiche von Kanal II ein hervorragender Überblick bezüglich der Anisotropie erhalten wird.

### 9.3.2 Diskussion und Zusammenfassung

Nach der ausführlichen Darstellung der experimentellen Ergebnisse ist es möglich, eine (abschließende) Interpretation der Daten vorzunehmen. Um einen Bezug zu bereits vorhandenen Arbeiten herzustellen, dienen im weiteren Verlauf die Studien von Wilkinson et al. [110–112] sowie die Vorgängerarbeit [6], die als erstes 3D-REMPI Messungen an NO<sub>2</sub> beschreibt.

Die erste Frage, die sich bezüglich beider Dissoziationspfade stellt, ist die Ursache für die Breite der Geschwindigkeitsverteilungen ( $v_{fwhm}$ ) in den gemessenen Ion-Images. Die Verteilung spiegelt die innere Energieverteilung des Gegenfragments wider. So müsste  $v_{fwhm}$ , aus rein energetischen Überlegungen, „infinitesimal“ schmal sein, da nur jeweils „ein“ Zustand (O(<sup>1</sup>D<sub>2</sub>) bzw. O(<sup>3</sup>P<sub>j</sub>) (dominiert von <sup>3</sup>P<sub>2</sub>)) für das Co-Fragment existiert. Für beide Kanäle ist jedoch ein (gemeinsamer) Wert um  $\bar{v}_{fwhm} \approx 15 \text{ m s}^{-1}$  festzustellen. Dieser kann nicht Resultat der Dynamik der Photodissoziation sein, sondern muss von



**Abb. 9.17:** Übersicht über die gewonnenen  $\beta$ -Parameter aus dem  $\alpha$ - $\lambda$ -Map und den zusätzlich aufgenommenen Ion-Images für NO in  $v'' = 1$ ,  $v'' = 3$  und  $v'' = 4$ . Für  $v'' = 0$  bzw. 2 lassen sich auf Grund der Überlagerung mit Kanal I keine Anisotropieparameter aus dem Ion-Map bestimmen.

apparativen Randbedingungen abhängen. Diese sind die innere Energieverteilung der Ausgangsmoleküle (Stichwort: Effektivität der Kühlung im Molekularstrahl (s. Kap. 3.2)) und die Fokussierungseigenschaften der benutzten Ionen-Optik (s. Kap. 8.2). Aus dem Zusammenspiel dieser beiden Größen resultiert die gemessene Breite, wobei der zweite Punkt die bestimmende Größe sein dürfte.

Schon aus dem Übersichts-REMPI-Spektrum in Abbildung 9.5 ist eindeutig ersichtlich, dass Kanal I und II, soweit dies aus energetischen Gesichtspunkten möglich ist, immer gemeinsam auftreten. Die von Im bzw. Richter et al. postulierte Exklusivität des  $^1D_2$

Sauerstoffs [160, 167] ist damit unumstößlich widerlegt. Die ausgiebige Analyse der Rotationsverteilungen (s. Abb. 9.9, 9.15 & 9.16) erlaubt zudem die Angabe eines genauen Verhältnisses der beiden Dissoziationspfade, aufgeschlüsselt nach Schwingungszustand und zusammengefasst in Tabelle 9.3. Wie man sieht, liegt das Verhältnis zwischen

Kanal	NO( <i>v</i> '')		
	2	1	0
I	3	3	5
II	1	1	1

**Tab. 9.3:** Verhältnisse der beiden Dissoziationspfade <sup>1</sup>D<sub>2</sub>-Kanal I und <sup>3</sup>P<sub>j</sub>-Kanal II, aufgeschlüsselt nach NO-Schwingungszustand.

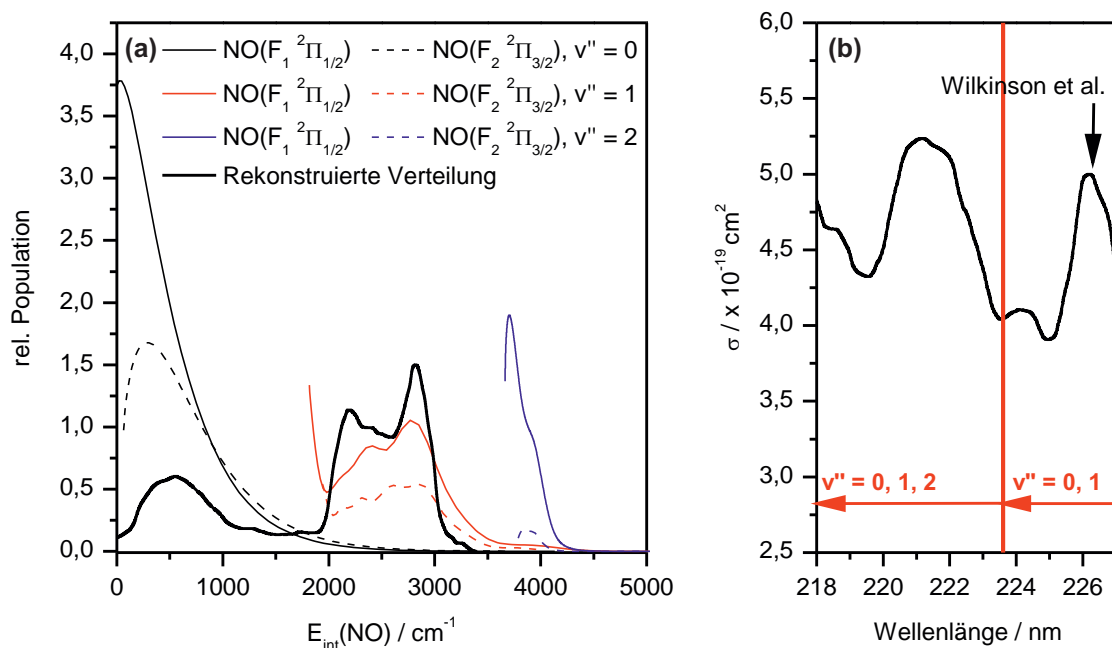
O(<sup>1</sup>D<sub>2</sub>)- und O(<sup>3</sup>P<sub>j</sub>))-Kanal zwischen 3:1 für *v*'' = 1 bzw. 2 und 5:1 für *v*'' = 0. Diese Werte, die ein Übergewicht des O(<sup>1</sup>D<sub>2</sub>)-Kanals I ergeben, stehen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Richter, Wilkinson und Schinke et al. [111, 157, 160] aber im Gegensatz zu den in [158, 159, 161, 162] ermittelten Werten zwischen 1:1 bzw. 4:5. Die Problematik mit den älteren Messungen liegt in der Tatsache, dass durch die verwendeten Methoden, wie zum Beispiel LIF-Spektroskopie, keine eindeutige Trennung zwischen den beiden Produktkanälen (vor allem in dem Spektralbereich, in dem beide Zerfallskanäle überlagern) vorgenommen werden kann. Dies ist mit 3D-REMPI sehr wohl möglich, so dass den in dieser Arbeit ermittelten Werten der Vorzug zu geben ist. Die Veränderung des Verhältnisses mit unterschiedlichen NO-Schwingungsniveaus ist dabei auf die sich ändernden energetischen Bedingungen des Experiments (Einlaser-Experiment) und deren Einflüsse auf die von Schinke et al. [157] postulierte Energiedifferenz an der vermiedenen Kreuzung zwischen den (3)<sup>2</sup>A' und (4)<sup>2</sup>A' PESs (s. Abb. 9.4) und/oder auf die CI((1)<sup>2</sup>B<sub>2</sub>/(1)<sup>2</sup>A<sub>1</sub>) zurückzuführen. Mit steigendem NO-Schwingungsniveau und/oder höherer Exzessenergie nimmt entweder die adiabatische Kopplung an der AC, unter bevorzugter Bildung von Kanal II zu oder die NO<sub>2</sub>-Moleküle durchlaufen die CI mit größerer Effizienz. Klassische Trajektorien-Rechnungen zeigen jedoch, dass dem Zerfallspfad über die AC mehr Gewicht einzuräumen ist [157].

Zur weiteren Diskussion findet Übersichtlichkeitshalber im Folgenden wieder eine Trennung der beiden Dissoziationspfade I und II statt.

### 9.3.2.1 Photodissoziationsdynamik im <sup>1</sup>D<sub>2</sub>-Kanal

In [6] wurde dieser Zerfallskanal unter Verwendung von 3D-REMPI-Spektroskopie bereits ausführlich diskutiert. Es ist jedoch möglich, weitere, bis dato noch nicht beschriebene Ergänzungen, vorzunehmen. Als Vergleichspunkt dienen wie schon zuvor, die Ergebnisse von Wilkinson et al. [111], welche die Verteilung der inneren Energie der NO-Fragmente durch Aufnahme von SII Bildern des atomaren O(<sup>1</sup>D<sub>2</sub>)-Fragments bestimmten.

Abbildung 9.18 zeigt zum einen die aus [111] rekonstruierte innere Energieverteilung von NO und zum anderen die in dieser Arbeit gewonnenen Rotationsverteilungen aus Kanal I, die ebenfalls in innere Energie umgerechnet sind. Vorab ist zu erwähnen, dass die für NO(*v*'' = 0) und NO(*v*'' = 1) ermittelten Kurven in sehr guter Übereinstimmung mit [6] stehen, so dass die bis dahin in der früheren Studie getroffenen Schlussfolgerungen großteils übernommen werden können. Sowohl bei Wilkinson et al. [111] als auch hier zeigt das NO-Fragment in *v*'' = 0 eine monomodale Verteilung (s. Abb. 9.9). Leichte Unterschiede ergeben sich bezüglich des *v*'' = 1-Niveaus. Während in [6, 111] eine bimodale Verteilung der Rotationszustände angegeben wird (obwohl die multimodale Struktur in [111] bereits enthalten ist (s. Abb. 9.18) aber nicht erkannt wurde) zeigen die hier präsentierten Daten eine weitaus komplexere Struktur mit insgesamt sechs unterscheidbaren Maxima. Neu ist die mit  $\Delta j'' \approx 5$  auftretende Modulation ab dem zweiten Maximum. Diese, durch getrennte (einzelne) Auswertung aller Rotationszweige bestätigte Struktur, zeigt zum einen eindrucksvoll die verbesserte Auflösung der neuen VMI-Apparatur und zum anderen die noch komplexere Struktur dieser Photodissoziation. Die Erklärung der Modulation kann aber nicht wie von [6, 111] postuliert auf den alleinigen Einfluss der O-N-O-Biegeschwingung zurückgeführt werden. Der Abstand zwischen den einzelnen Maxima von  $\Delta E \approx 200 \text{ cm}^{-1}$  ist zu gering, als dass er durch die NO-Biegemode mit  $E_{vib} = 718 \text{ cm}^{-1}$  [158] verursacht werden könnte. Eher wahrscheinlich ist, dass die spezielle Topologie der PES nahe der AC zu



**Abb. 9.18:** (a) Innere Energieverteilung der NO-Fragmente: Vergleich zwischen der aus [111] rekonstruierten Verteilung und der aus den 3D-REMPI Experimenten stammenden Daten repräsentiert durch die Gauss-Fits. Die Skalierung ist so gewählt, dass die Addition der Spin-Bahn-Zustände mit  $\text{NO}(v'' = 1)$  den Daten von Wilkinson et al. entsprechen. (b) Ausschnitt aus dem  $\text{NO}_2$ -Absorptionsspektrum, rekonstruiert aus [116,117]. Die von Wilkinson et al. verwendete Photolyseenergie ist durch einen Pfeil markiert. Die rote Trennlinie markiert die Grenze ab der  $\text{NO}(v'' = 2)$  energetisch zugänglich ist.

einer oszillierenden Dynamik des Wellenpaketes (zur Beschreibung des angeregten Moleküls) führt, was sich in einer Modulation der Produktverteilung bemerkbar macht. Die für die einzelnen NO-Schwingungsquanten unterschiedliche Struktur der Rotationsverteilung (d. h., die ungleiche Modulation;  $v'' = 0$ : monomodal,  $v'' = 1$ : multimodal,  $v'' = 2$ : bimodal), ist vermutlich auf die sich stetig ändernde Exzessenergie ( $E_{\text{ex}}(v'' = 0) < E_{\text{ex}}(v'' = 1) < E_{\text{ex}}(v'' = 2)$ ) und den damit verbundenen Änderungen der PES zurückzuführen. Zur abschließenden Klärung dieses Sachverhalts könnten die in [6] bereits vorgeschlagenen Produktausbeute-Spektren (s. Kap. 5.2.2.2, Tab. 5.1) und weitere ausgedehnte (dynamische) Rechnungen im Gebiet der AC, unter Verwendung der präsentierten experimentellen Daten, führen.

Neu in der Betrachtung von Kanal I sind ebenfalls die NO-Verteilungen in  $v'' = 2$ . Diese konnte von Wilkinson et al. jedoch nicht beobachtet werden, da die von ihm gewählte Photolyseenergie nicht ausreicht NO-Fragmente in diesem Schwingungszustand zu produzieren (s. Abb. 9.18 (b)). Erst ab einer Photolyseenergie von  $E_{Ph} \geq 44719,6 \text{ cm}^{-1}$  sind Produktzustände dieser Art zugänglich. Das in dieser Arbeit durchgeführte Einlaser-Experiment eröffnet aber dank der sich ständig ändernden Exzessenergie die Möglichkeit zur Beobachtung dieses Zerfalls. Allerdings ergeben sich daraus auch Probleme hinsichtlich der Vergleichbarkeit der Datensätze. Während die hier präsentierten Daten, bezüglich der relativen Intensitäten für NO( $v'' = 0$ ) und NO( $v'' = 1$ ) in Übereinstimmung mit [6] stehen (vergleichbare Versuchsbedingungen), ergibt sich, bezogen auf [111] nur eine qualitative Beziehung. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich der Dissoziationspfad innerhalb des <sup>1</sup>D<sub>2</sub>-Kanals durch die kontinuierliche Variation der Exzessenergie ebenfalls verändert und es aus diesem Grund zu einer Verschiebung der Verteilungsfunktionen hin zu höheren angeregten NO-Produktzuständen kommt. Vergleicht man in Abbildung 9.18(a) die Quantenausbeuten der NO( $v'' = 1$ )-Fragmente, wird diese Änderung des Photolysepfades ersichtlich. Bei kleineren Energien wie im Fall von Wilkinson et al., liegt das Maximum der Verteilung, verglichen mit den hier präsentierten Daten, bei niedrigeren Anregungszuständen. Gleichzeitig ergibt sich ab der energetischen Öffnung des NO( $v'' = 2$ )-Produktkanals eine zusätzliche Konkurrenz, da ab diesem Punkt mehr (mögliche) Endprodukte gebildet werden können. Allerdings kann durch alleinige Addition von  $v'' = 1$  und  $v'' = 2$  der Unterschied in den Quantenausbeuten von Wilkinson et al. mit den in [6] und in dieser Arbeit präsentierten Daten nicht erklärt werden. Es verdichten sich immer mehr die Hinweise, dass es bei höheren Energien zu einer (entscheidenden) Veränderung des Dissoziationspfades kommen muss. Betrachtet man die Abhängigkeit des Anisotropieparameters vom NO-Rotationszustand (s. Abb. 9.12) so erkennt man, dass für höhere  $v''$ -Zustände die Anisotropie schneller abnimmt und für  $v'' = 2$  bei kleinen  $j''$  etwas höhere Werte (bis  $\beta_{max} = 1,8$ ) aufweist. Betrachtet man nur die NO-Schwingungsquantenzahl und geht gleichzeitig von einer gleichbleibenden Dissoziationszeit aus, ist dieses Verhalten zunächst nicht einsichtig, da die NO-*Streck*schwingung den Winkel  $\chi$  zwischen

dem Übergangsdipolvektor  $\vec{\mu}$  und dem NO-Geschwindigkeitsvektor  $\vec{v}$  nicht beeinflusst. Die Erhöhung der Exzessenergie führt aber nicht nur zu einer Anregung der Streck-schwingung. Die im Gasphasenspektrum auftretende Progression (s. Abb 9.2) beinhaltet auch Beiträge aus der O-N-O-Biegeschwingung [157, 158], die sich auf den NO-Austrittswinkel  $\alpha$  (zum Zeitpunkt der Dissoziation) auswirkt. Diese zusätzliche Mode erklärt die, für gleiche  $j''$  aber unterschiedliche  $v''$ , verschiedenen Anisotropieparameter. Die notwendige Erniedrigung der Ionisationswellenlänge zum Nachweis höherer Schwingungsniveaus führt zwangsläufig zur Anregung höherenergetischer Biegemoden im Ausgangsmolekül und damit zur Veränderung von  $\beta$ . Gleichzeitig lassen sich damit auch die veränderten NO-Quantenausbeuten verstehen. Betrachtet man nochmals die von Schinke et al. berechneten winkelabhängigen Schnitte durch die PESs in Abbildung 9.4, lässt sich die Abhängigkeit des Bindungswinkels  $\alpha$  bezüglich der Kopplung der einzelnen an der Dissoziation beteiligten Zustände nachvollziehen. Da  $\alpha$  durch diese Schwingung maßgeblich beeinflusst wird, muss eine Anregung dieser Mode zwangsläufig zu einem veränderten Dissoziationsverhalten führen.

Hinsichtlich der Abnahme der Anisotropie mit steigendem Rotationsniveau (s. Abb. 9.12) lässt sich ein klassisches Modell zur Erklärung heranziehen. Der O-N-O-Bindungswinkel  $\alpha$  bestimmt den bei der Dissoziation von NO<sub>2</sub> übertragenen Drehimpuls. Je kleiner  $\alpha$ , desto höher ist der realisierbare Drehimpuls. Gleichzeitig besteht aber über  $\chi = 180^\circ - 2\alpha$  (mit  $0^\circ \leq \alpha \leq 90^\circ$ ) eine direkte Korrelation bezüglich des Anisotropieparameters  $\beta$  und dem Drehimpuls (vgl. Gl. 2.12). Die Zunahme von  $\chi$ , das heißt, die Abnahme von  $\alpha$  führt zu einer Verringerung des Anisotropieparameters bei gleichzeitig steigendem Rotationszustand.

Betrachtet man die energetischen Verhältnisse und die Verteilung der Exzessenergie, wird die von Schinke et al. für den O(<sup>1</sup>D<sub>2</sub>)-Produktkanal postulierte schnelle, quasi-direkte Dissoziation, bei dem die diabatische Kopplung des angeregten (2)<sup>2</sup>B<sub>2</sub>-Zustands mit dem energetisch nächsthöheren (4)<sup>2</sup>A'-Niveau zur Bildung von NO(<sup>2</sup>Π<sub>Ω</sub>,  $v''$ ,  $j''$ ) und O(<sup>1</sup>D<sub>2</sub>) führt, bekräftigt [157]. Obwohl der Anteil der Exzessenergie, der in Translation umgewandelt wird eher gering ist (ein hoher Wert gilt als Indiz für eine schnelle Dissoziation [1, 3]), kann die Energieumverteilung in modifizierter Form dennoch als

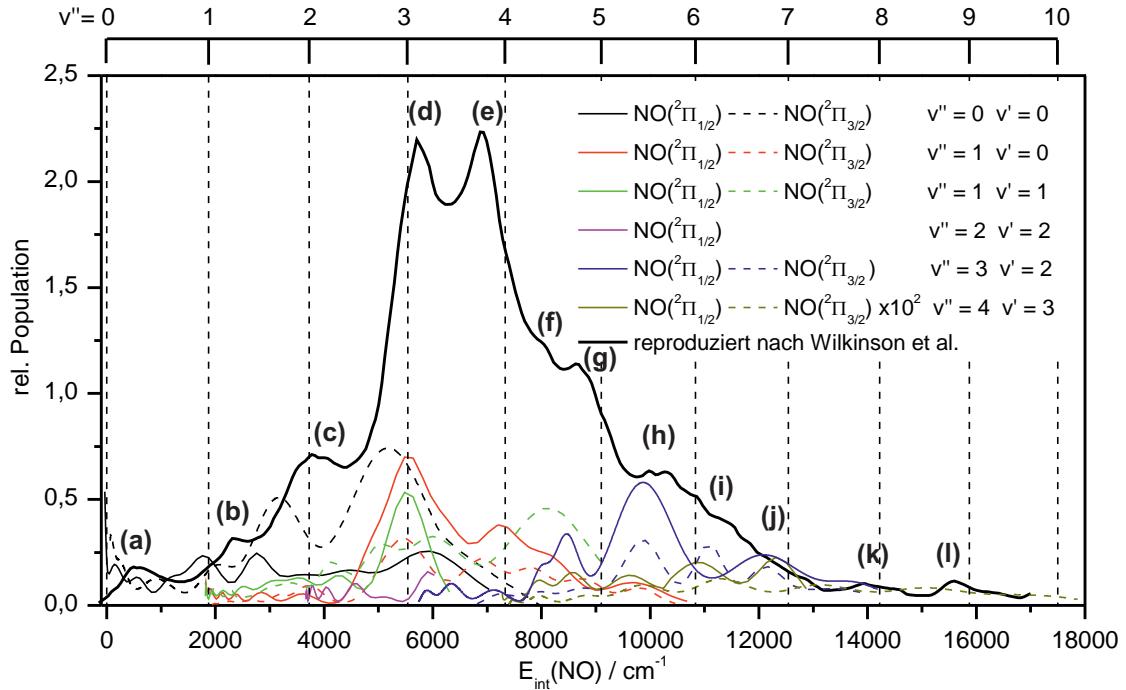


Indikator für die Geschwindigkeit der Dissoziation benutzt werden. Dazu wird ein modifizierter Anteil der kinetischen Energie eingeführt. Da zur Bildung von Kanal I in jedem Fall 15867,862 cm<sup>-1</sup> für den <sup>1</sup>D<sub>2</sub>-Sauerstoff benötigt werden, steht dieser Beitrag streng genommen sowieso nicht für die Translation der Fragmente zur Verfügung. Korrigiert man also den Anteil der kinetischen Energie, steigt dieser von 8 % auf 42 % der real zur Verfügung stehenden Exzessenergie ( $E_{ex,mod} = E_{ex} - E_{el}(\text{O}({}^1D_2))$ ) an. Dieser Wert wiederum ist signifikant für einen schnellen Dissoziationsprozess. Die im Ausgangsmolekül ursprünglich angeregte Biegemode hat dabei einen wichtigen Einfluss auf die Besetzung der Produktzustände (erkennbar am Anisotropieverhalten), können aber (aus rein energetischen Überlegungen) die Modulation der inneren Energieverteilung nicht erklären.

### 9.3.2.2 Photodissoziationsdynamik im <sup>3</sup>P<sub>j</sub>-Kanal

Für den zweiten möglichen Zerfallskanal kann interpretativ in ähnlicher Weise vorgegangen werden wie für Kanal I. Durch die gesammelten Daten ist es nach ersten explorativen Untersuchungen in [6] zum ersten Mal möglich, ein vollständiges Bild dieses Photolysepfades zu erhalten.

Ausgehend von den in Abb. 9.15 und 9.16 präsentierten Rotationsverteilungen wird eindeutig ersichtlich, dass sich deren Struktur weder als monomodal [109,163] noch als bimodal [112] beschreiben lässt. Stattdessen ist in allen Verteilungen eine Modulation mit Maxima etwa alle 5-10 Rotationsquantenzahlen zu verzeichnen. Die Hauptintensität ist, je nach Schwingungsniveau, im Bereich zwischen  $40,5 \leq j'' \leq 60,5$  zu finden. Der Grund für die, in den früheren Arbeiten fälschlicherweise angenommene mono- bzw. bimodale Struktur, ist den ungenügend aufgelösten Datensätzen geschuldet. Gerade im Fall der Photodissoziation von NO<sub>2</sub> ist das konventionelle REMPI-Spektrum durch eine Vielzahl sich spektral überlagernder Übergänge geprägt (vgl. Abb. 9.5(a)). Eine hinreichend genaue Zuordnung und damit eine eindeutige und korrekte Auswertung der Produktverteilungen ist unter diesen Umständen äußerst schwierig und führte in den hier genannten Beispielen zu Missinterpretationen. Konventionelle Imaging-Spektroskopie war ebenfalls nicht in der Lage diesen Sachverhalt zu klären. Die Aufnahme der NO-



**Abb. 9.19:** Innere Energieverteilung der NO-Fragmente. Die aus SII-Studien von Wilkinson et al. [112] aus dem O(<sup>3</sup>P<sub>2</sub>) gewonnene Verteilung kann durch die aus den 3D-REMPI Spektren gewonnenen Daten (qualitativ) rekonstruiert werden. Die Maxima (a)-(l) sind nicht auf hohe Schwingungsanregung, sondern auf die Besetzung hoher Rotationsniveaus der multimodalen Verteilungen zurückzuführen.

Fragmente liefert nur ein stichprobenartiges Bild (auf diese Weise werden die Modulationen nicht als solche erkannt), während die Vermessung der Sauerstofffragmente zwar die gesamte (integrale) Information enthält aber keinerlei gesicherte Rückschlüsse auf die einzelnen Produktzustandsverteilungen zulässt. Als Bezugs- und Vergleichspunkt für die Diskussion ist die aus der Arbeit von Wilkinson et al. [112] rekonstruierte innere Energieverteilung von NO (ausgehend von einem O(<sup>3</sup>P<sub>2</sub>)-Image) in Abbildung 9.19 dargestellt. Zunächst wird deutlich, dass die Maxima der durch SII-Messungen erhaltene Verteilung in erster Näherung gut mit den NO-Schwingungsniveaus zusammenpassen. Dies führte in der Vergangenheit zu der bereits erwähnten falschen Zuordnung [163, 164]. Bezieht man die Ergebnisse aus den 3D-REMPI Experimenten mit ein, belegen die aus den Rotationsverteilungen erhaltenen Kurven (repräsentiert durch die entsprechenden Gauss-Fits, s. Abb. 9.15 und 9.16) eindeutig ein anderes Bild. Man

erkennt, dass die im Image auftretenden Maxima nicht auf hohe Schwingungsanregungen sondern vielmehr auf hohe Rotationsanregung niedrigerer Schwingungsniveaus zurückzuführen sind. Es ist jedoch zu beachten, dass die Verteilungen teilweise in Konkurrenz zu Kanal I stehen (hier  $(v'', v')$ : (0,0), (1,1), (2,2)). Da aber für  $v'' = 1$  redundante Informationen zur Verfügung stehen (mit und ohne Kanal I Beteiligung), kann aus den integralen Intensitäten der (1,1)- und (1,0)-Verteilung ein entsprechender Skalierungsfaktor von 1,5 berechnet werden, um alle  $^3P_j$ -Verteilungen aufeinander zu beziehen. Anschließend wird die aus [112] reproduzierte Verteilung so skaliert, dass sie mit der Summe der Rotationsverteilungen am Maximum (d) identisch sind. Die einzige Ausnahme stellen die (4,3)-Verteilungen dar, da diese sonst nicht mehr erkennbar wären. Aus diesem Grund sind diese um den Faktor 100 vergrößert dargestellt. Die Lage der Maxima und die aus dem O-Image gewonnene Verteilung lassen sich auf diese Weise gut reproduzieren. Allerdings wird deutlich, dass beispielsweise das von Wilkinson et al. zugeordnete Maximum (d) ( $v'' = 0, j'' = 60, 5$ , [112]) nicht auf einen einzigen Beitrag zurückzuführen ist. Aus den Ergebnissen der 3D-REMPI-Spektren ergibt sich vielmehr ein Zusammenspiel aus NO( $^2\Pi_\Omega, v'' = 0, j'' = 56, 5$ ) und NO( $^2\Pi_\Omega, v'' = 1, j'' = 46, 5$ ). Eine Übersicht über die *Hauptbeiträge* der einzelnen Maxima findet sich in Tabelle 9.4. Es tragen aber auch die anderen Schwingungszustände bei, so dass jedes Maximum nicht auf einen einzelnen Beitrag reduziert werden kann.

Vergleicht man die relativen Intensitäten aus den Rotationsverteilungen mit der rekonstruierten fällt auf, dass diese nur qualitativ wiedergegeben werden. Dies hat zwei Gründe: Zum einen ist die Photolysewellenlänge, die von Wilkinson et al. verwendet wurde konstant (sie entspricht jeweils den Maxima der O( $^3P_j$ ) REMPI-Resonanzen: 226,23 nm, 226,06 nm bzw. 225,65 nm), während sich diese in den hier präsentierten Daten stetig ändert. Dies kann, wie bereits in der Diskussion von Kanal I erwähnt, zu einer Verschiebung der Produktverteilungen führen. Gleiches gilt für die leichte Verschiebung der Maxima der inneren Energieverteilungen bezogen auf die Literatur. Der zweite Punkt ist, dass die in Abbildung 9.19 gezeigte Literatur-Verteilung nur den O( $^3P_2$ )-Zustand berücksichtigt. Die NO-Verteilung stellt aber eine Linearkombination aller Sauerstoffniveaus dar. Da aber ein starkes Gewicht auf dem O( $^3P_2$ )-Zustand

Peak	Wilkinson et al.		3D-REMPI	
	v''	j''	v''	j''
(a)	0	24,5	0	19,5
(b)	1	24,5	0	33,5
(c)	2	20,5	0	42,5
(d)	0	60,5	0	56,5
	-	-	1	46,5
(e)	1	57,5	1	56,5
(f)	-	-	1	51,5
	-	-	3	37,5
(g)	2	57,4	3	40,5
(h)	3	54,5	3	50,5
(i)	-	-	3	57,5
(j)	?	?	3	62,5
(k)	?	?	3	69,5
(l)	?	?	4	67,5 <sup>a</sup>

**Tab. 9.4:** Vergleichende (Übersichts-) Zuordnung der Maxima in Abbildung 9.19. Die Literaturwerte gelten für O(<sup>3</sup>P<sub>2</sub>) [112]. Bei den 3D-REMPI Daten werden nur Beiträge berücksichtigt, die  $\geq 50\%$  der Gesamtintensität sind und Maxima in der Rotationsverteilung repräsentieren. Es wird über beide Spin-Bahn-Zustände gemittelt. Es werden nicht absolute, energetische sondern relative Lagen der Maxima verglichen. <sup>a</sup> Der Beitrag von  $v'' = 4$  muss nicht zwingend der bestimmende sein. Er stellt aber ein Maximum im abgefragten Bereich dar. „?“ : Können in [112] nicht zugeordnet werden. „-“ : Keine Entsprechung in [112].

liegt (<sup>3</sup>P<sub>2</sub>:<sup>3</sup>P<sub>1</sub>:<sup>3</sup>P<sub>0</sub> von 1,00:0,47:0,11 für schnelle Teilchen ( $E_{kin} \leq 12000 \text{ cm}^{-1}$ ) zu 1,00:0,71:0,15 ( $E_{kin} \leq 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) [112]), wird in Abbildung 9.19 nur dieses Sauerstofffragment zur Veranschaulichung gewählt. Für die beiden anderen Sauerstoff-Zustände (<sup>3</sup>P<sub>0</sub> und <sup>3</sup>P<sub>1</sub>) ergibt sich ein sehr ähnliches Bild.

Die energetische Betrachtung der Photodissoziationsdynamik zeichnet ein ähnliches

Bild wie die des Kanals I. Der sehr hohe Anteil an kinetischer Energie, bezogen auf die zur Verfügung stehende Überschussenergie von 69 %, ist zusammen mit der hohen Anisotropie (s. Abb. 9.17), ein Indiz für einen sehr schnellen Zerfall des Ausgangsmoleküls. Die Abnahme von  $\beta$  lässt sich mit den gleichen Argumenten wie bei Kanal I erklären. Weiter sprechen der Grenzwert von  $\beta \approx 1,4$  (für kleine  $j''$ ) und dessen weitgehende Unabhängigkeit vom angeregten NO-Schwingungszustand für einen Zerfall nahe der Grundzustandsgeometrie.

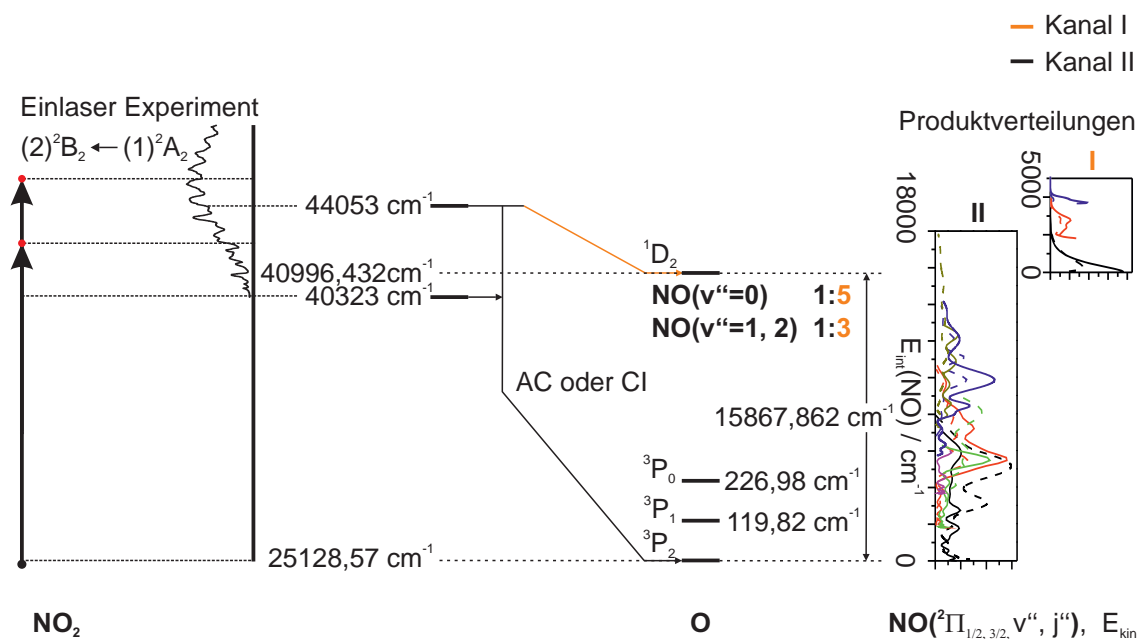
Diese Ergebnisse, zusammen mit der multimodalen Verteilung der Exzessenergie, sprechen für die von Schinke et al. postulierten Photolyseprozesse [157]. Zum einen existiert ein adiabatische Reaktionspfad innerhalb des ursprünglich angeregten (2)<sup>2</sup>B<sub>2</sub>-Zustands (s. Abb. 9.3), zum anderen existiert eine alternative Zerfallsroute über eine CI zwischen der (2)<sup>2</sup>B<sub>2</sub>-PES und dem (1)<sup>2</sup>A<sub>2</sub>-Grundzustand, bei dem eine Dissoziation aus einem (hoch)angeregten rovibronischen Grundzustandsniveau denkbar wäre. Betrachtet man die Rotationsverteilungen mit ihrem Gewicht auf hohen  $j''$ -Zuständen, erscheint dieser zweite Dissoziationspfad plausibel.

### 9.3.2.3 Zusammenfassung

Die in dieser Arbeit präsentierten Daten zur Photodissoziationsdynamik von NO<sub>2</sub> aus dem (2)<sup>2</sup>B<sub>2</sub>-Zustand belegen in Übereinstimmung mit vielen vorangegangenen Studien die äußerst komplexe Natur dieses Zerfalls. Die gewonnenen Daten stehen dabei in Übereinstimmung mit zurückliegenden experimentellen Ergebnissen [110], weichen aber hinsichtlich ihrer Interpretation deutlich ab.

Erstmals kann dazu mit Hilfe von 3D-REMPI-Spektroskopie ein vollständiger Überblick über die Verteilung der Produktzustände für *beide* möglichen Photolysekanäle gewonnen werden. Abbildung 9.20 fasst die dabei gewonnenen Erkenntnisse graphisch zusammen. Aufbauend auf den Ergebnissen könnten in Zukunft durchgeführte theoretische Studien dazu beitragen, die im <sup>1</sup>D<sub>2</sub>-Kanal I beobachtete Modulation in der Besetzung der Rotationsniveaus besser zu verstehen. Dabei sollte ein Augenmerk auf dem Einfluss der Exzessenergie liegen, da diese offensichtlich eine besondere Rolle spielt.

Aus einem experimentellen Blickwinkel muss für *quantifizierbare* Aussagen in zukünft-



**Abb. 9.20:** Graphische Zusammenfassung der Photolyse von NO<sub>2</sub> aus dem (2)<sup>2</sup>B<sub>2</sub>-Zustand.

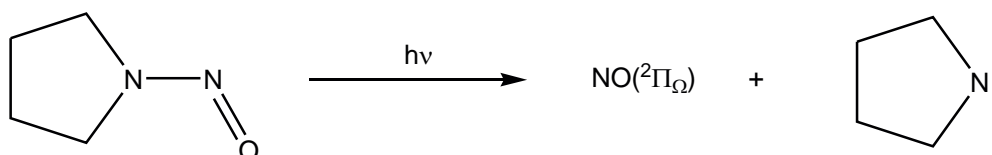
Es sind sowohl die energetischen Grenzen der Produktkanäle I u. II sowie deren Aufspaltungsverhältnisse eingetragen. Die (von der Exzessenergie abhängige) komplexe aber auflösbare Struktur der Produktverteilungen (rechts) rechtfertigen weitere Untersuchungen auf experimenteller und theoretischer Ebene.

tigen Studien eine Trennung zwischen Photolyse- und Nachweiswellenlänge erfolgen. Dies eröffnet neben der Option, durch gezielte Aufnahme von Produktausbeutespektren, die im Kanal I festgestellte Abhängigkeit der Dynamik von der eingestrahlt Energie näher zu beleuchten (Modulation der Rotationszustände), unter anderem die Möglichkeit, definitive Aussagen über die Produktkanalverteilungen zu treffen. Als Startpunkte bieten sich hierfür die in [111, 112] verwendeten Wellenlängen an, da für diese Photolyseenergien die derzeit verlässlichsten Datensätze vorliegen.

# 10 Photodissoziationsdynamik von N-Nitrosopyrrolidin

Nitrosamine (NA) stehen nicht zuletzt wegen ihres hohen karzinogenen Potentials seit längerer Zeit im Fokus der Wissenschaft [11, 176]. Dabei lassen sich Vertreter dieser Substanzklasse in vielen Bereichen des täglichen Lebens wie Tabakrauch, Lebensmittel (Stichwort: Pökeln) aber auch als Produkte von atmosphärischen Reaktionen wiederfinden. Die Hauptproblematik und Ursache für die krebsauslösende Wirkung liegt in der Tatsache, dass die Stickstoff-Stickstoff Bindung selbst bei Raumtemperatur sehr labil ist. Die durch homolytische Spaltung erzeugten NO bzw. Aminyl-Radikale führen zur Beschädigung von lebenden Gewebe durch Azidose bzw. Methämoglobinämie (NO) aber auch Ausbildungen von Mutationen durch DNA-Strangbrüche (Aminyl). Durch Bestrahlung mit UV-Licht kann ebenfalls ein N-N-Bindungsbruch initialisiert werden (Atmosphärenchemie). Dies ermöglicht die Reaktionsdynamik dieser Substanzklasse mittels VMI zu studieren.

Im Rahmen dieser Arbeit werden die ersten VMI-Studien an einem Nitrosamin präsentiert (s. Abb. 10.1), die sich mit der Photolyse aus dem ersten und zweiten angeregten Singulett-Zustand befassen. Für diese ersten Untersuchungen fällt die Wahl auf das zyklische N-Nitrosopyrrolidin (NNPy). Dieses zeichnet sich durch eine geringere



**Abb. 10.1:** Zerfallsreaktion von N-Nitrosopyrrolidin.

Labilität aus, als beispielsweise der am häufigsten untersuchte Vertreter Dimethylnitrosamine (DMN). Dies bewirkt eine geringere Kontamination des Molekularstrahls mit NO aus einem thermischen Zerfall. Die Methylgruppen im DMN bieten gleichzeitig niederenergetische Torsionsmoden, die als thermisches Bad für intramolekulare Umverteilung von Schwingungsenergie fungieren können. Dagegen verringert die Steifigkeit des Ringsystems im Pyrrolidin die leichte Anregung interner Freiheitsgrade. Unterhalb von  $200\text{ cm}^{-1}$  sollten keine Schwingungen anregbar sein [177]. Dieser Vorteil wird allerdings durch den sehr geringen Dampfdruck der Verbindung (s. Abschnitt 10.2) und die damit verbundene sehr geringe Konzentration im Molekularstrahl erkauft. Aus diesem Grund wurde auf 3D-REMPI-Spektren verzichtet, da deren Aufnahme bis zu einem auswertbaren Signal/Rausch-Verhältnis sehr zeitintensiv ist und auch ohne sie sehr aussagekräftige Ergebnisse gewonnen werden können.

Im Laufe der Studie können aus den VMI-Experimenten bisher noch nicht beobachtete Zerfallskanäle erfasst und ihre Ursachen bestimmt werden, so dass ein sehr guter Einblick in die Photodissoziationsdynamik dieser Substanzklasse gewonnen werden kann.

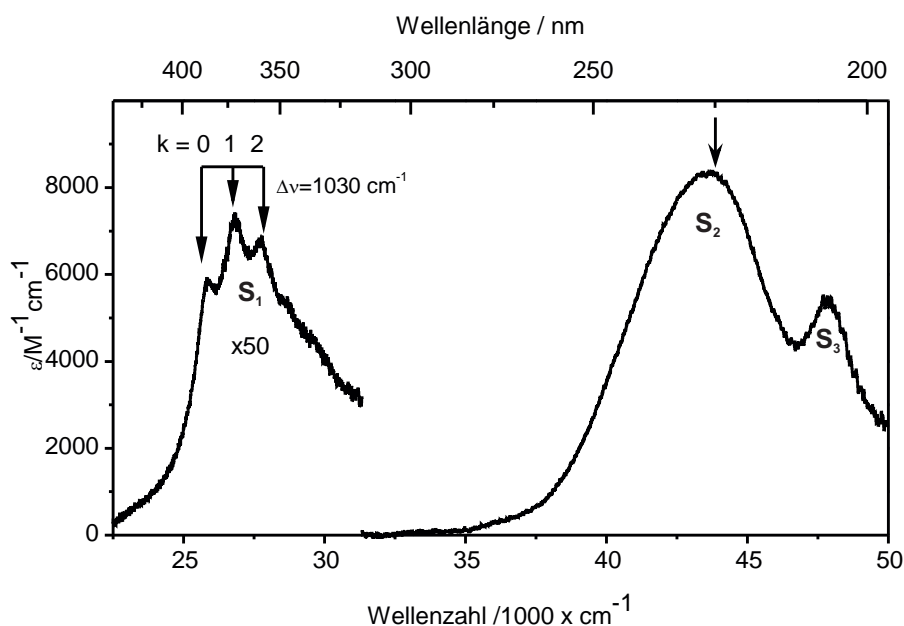
## 10.1 Photochemie von N-Nitrosopyrrolidin

Die ersten ausgedehnten Studien zur Kinetik des photochemischen Zerfalls von Nitrosaminen fanden bereits Anfang der 80er Jahre des letzten Jahrhunderts statt [178–181]. Die in kondensierter Phase sowohl in neutralen als auch sauren Medien durchgeführten Experimente boten erste Einblicke in die Mechanismen des N-N-Bindungsbruchs. Dabei lag, unter Verwendung von ESR, IR Fluoreszenz und UV-Spektroskopie, der Fokus zunächst auf der Identifikation möglicher Zerfallsprodukte und deren Reaktionskinetik. Beim Übergang in die Gasphase befasst sich der Hauptteil der Publikationen mit der Photolyse von Dimethylnitrosamin (DMN). Experimente unter Verwendung von Durchflusszellen [179,182] und diversen Photolysewellenlängen (308 nm: XeCl-Excimerlaser, 363,5 nm und 248,1 nm: Hg-Dampf-Lampe) konnten durch Gaschromatographie eine Reihe von Zerfallsprodukten identifiziert, hauptsächlich Methylinin ( $\text{CH}_2 = \text{N} - \text{CH}_3$ ), dessen Trimere und  $\text{CH}_2 = \text{NOH}$ . Wird der Reaktionsmischung Sauerstoff hinzugefügt, verändert sich die Produktverteilung grundlegend. Unter diesen



Bedingungen kann ausschließlich  $(\text{CH}_3)_2\text{NNO}_2$  nachgewiesen werden. Aus den Daten wurde gefolgert, dass es in einem ersten Reaktionsschritt zur homolytischen Spaltung der Stickstoff-Stickstoff Bindung und Bildung von NO- und  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Radikalen kommen muss.

Betrachtet man das UV/Vis-Spektrum von Nitrosaminen, so weisen alle Vertreter ähnliche bis identische Strukturmerkmale auf. Abbildung 10.2 zeigt das Gasphasenspektrum des in dieser Arbeit untersuchten NNPy. Das Absorptionsspektrum zeigt im Bereich von 200-444 nm drei charakteristische Banden. Die erste schwache Absorption mit ihrem Maximum bei 373 nm ( $\epsilon = 145 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) zeigt eine Schwingungsfineinstruktur mit einem Abstand von  $\approx 1030 \text{ cm}^{-1}$ . In Analogie zur Zuordnung bei DMN [182] und quantenchemischen Rechnungen (s. Abschnitt 10.1.3) [177], auf Basis zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie (DFT, Funktional B3Lyp [183–185]), ergibt sich



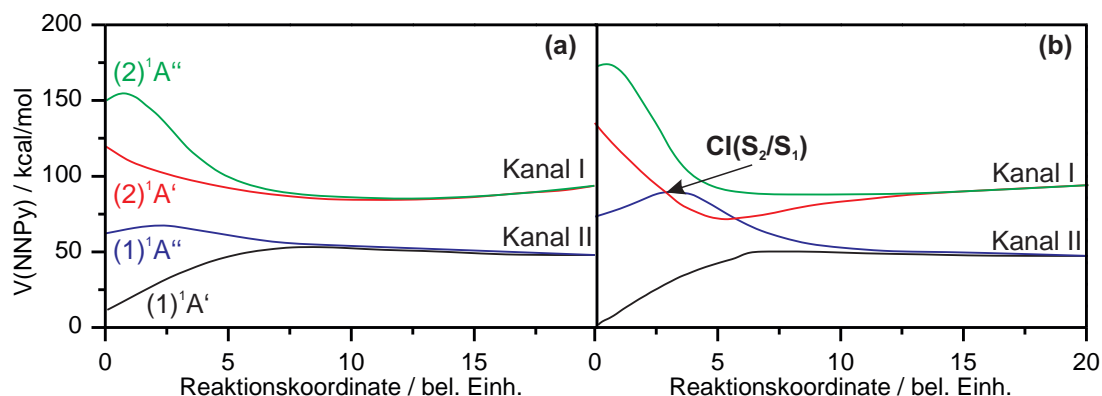
**Abb. 10.2:** Gasphasen-Absorptionsspektrum von N-Nitrosopyrrolidin bei 30 °C und Atmosphärendruck (Lambda-9 (Perkin Elmer), Quarzküvette mit 10 cm Länge). Die Werte für die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  sind durch Vergleich mit einem Spektrum der in n-Hexan gelösten Verbindung ermittelt. Der  $S_1$ -Zustand ist in 50-facher Vergrößerung gezeigt. Die mit Pfeilen markierten Wellenlängen geben die in dieser Arbeit untersuchten Photolysebereiche an.

ein  $n\pi^*$ -Übergang mit geringer Oszillatorstärke. Die beiden gewählten Atom-Orbital Basissätze weichen dabei nur leicht voneinander ab (s. Tab. A.8). Bei Wahl einer DZV-Basis [186] ergibt sich für die erste Absorptionsbande 412 nm ( $f = 0,00165$ ) bzw. 373 nm ( $f = 0,00150$ ) für den aug-cc-pVDZ [187] Basissatz. Gerade letzterer ist dabei in sehr guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum (s. Abb. 10.2). Die erste Absorptionsbande wird dementsprechend als der  $S_0 \rightarrow S_1$  Übergang adressiert. Die Schwingungsprogression wurde bis jetzt in erster Linie auf die NO-Streckschwingung zurückgeführt [188]. Die zweite im Spektrum erkennbare Bande mit einem Maximum bei  $\approx 230$  nm besitzt eine höhere Intensität ( $\epsilon = 8430 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), ist aber gleichzeitig spektral breit und strukturlos. TD-DFT/DVZ Rechnungen bestätigen den von DMN auf NNPy gezogenen Analogieschluss, dass es sich bei dieser Anregung um den  $S_0 \rightarrow S_2 \pi\pi^*$ -Übergang handelt (215 nm,  $f = 0,053$ ). Wird der verwendete Basissatz um diffuse und Polarisationsfunktionen erweitert, findet eine Aufspaltung des Zustands in drei Unterniveaus vergleichbarer Intensität (214 nm,  $f = 0,072$ ; 211 nm,  $f = 0,078$  und 210 nm,  $f = 0,053$ ) statt. Gleichzeitig kommt es zu einer Verschiebung dreier Zustände diffusen Charakters unter das bereits beschriebene  $\pi\pi^*$ -Niveau. Aus diesem Grund ist es sehr wahrscheinlich, dass im NNPy mehrere elektronische Zustände zur zweiten und auch dritten Absorptionsbande, welche ihr Maximum bei 205 nm aufweist (s. Abb. 10.2), beitragen.

Ein allumfassendes Verständnis der Photodissoziationsdynamik von Nitrosaminen erfordert Experimente mit isolierten Molekülen in der Gasphase. Als Modellverbindung dient auch hier DMN, das von mehreren Gruppen unter kollisionsfreien Bedingungen (zum Teil im Überschalldüsenstrahl) untersucht wurde [188–192]. Die meisten Studien befassen sich dabei mit der Photolyse aus dem  $S_1$ -Niveau, so dass im Folgenden zunächst dieser Zerfall näher besprochen wird, bevor ein Überblick über die existierenden Ergebnisse zur Dissoziation nach der Anregung in die zweite Absorptionsbande erfolgt. Da direkte Vergleiche zu NNPy wegen fehlender Daten nicht möglich sind, werden hauptsächlich Trends herausgestellt, die für die Diskussion der Photodissoziationsdynamik verwendet werden können.

### 10.1.1 S<sub>1</sub>-Zustand

Nach der Anregung von DMN in das S<sub>1</sub>-Niveau kommt es zu einer homolytischen Spaltung der N-N-Bindung. Der zustandsselektive LIF-Nachweis der dabei entstehenden NO-Fragmente zeigt, dass die meisten, unabhängig von der Anregungswellenlänge, im elektronischen und Schwingungsgrundzustand NO(<sup>2</sup>Π<sub>Ω</sub>, *v*'' = 0) gebildet werden. Die Rotationszustände weisen eine nicht-statistische Besetzungsverteilung auf. Aus der Analyse der Doppler-Profile war es zudem möglich, auf die Anisotropie der 3D-Fragmentverteilung rückzurechnen. In Übereinstimmung mit dem *n*π\*-Charakter des Übergangs weist dies stark negative Werte auf ( $\beta(\text{DMN}) = -0,56$  [191]). Das Alignment der NO-Fragmente mit einem Wert von  $0,1 \pm 0,05$  ist dabei eher gering [191, 192]. Durch die sich über die Jahre stets verbesserten quantenchemischen Berechnungen konnte die Photodissoziation von DMN und dem Grundkörper H<sub>2</sub>NNO auch auf theoretischer Ebene studiert werden. Aus einer Reihe von Studien der beteiligten PESs, in Kombination mit klassischen Trajektorien-Rechnungen [193–195], konnten eine Reihe grundlegender Postulate für den Zerfall erhalten werden. Diese stehen in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten für die Anisotropieparameter, dem Alignment und den NO-Fragmentgeschwindigkeiten [188, 190, 191]. Dabei zeigt sich, dass es während der Anregung des im Grundzustand planaren X<sub>2</sub>N – NO (*A'* bzgl. *C<sub>s</sub>*) Grundgerüsts zu einer Pyramidalisierung am Amin-Stickstoff kommt. Die entlang der N-N-Bindungsachse bestehende Barriere, die eine direkte Dissoziation mit planarer Geometrie verhindert, verschwindet dadurch und es folgt ein Zerfall entlang einer repulsiven Reaktionskoordinate (s. Abb. 10.3(a)). Diese postulierte Geometrieänderung konnte durch Resonanz-Raman-Spektroskopie an DMN zusätzlich untermauert werden [196]. Die Untersuchung ergab, dass die S<sub>0</sub> → S<sub>1</sub> Anregung mit einer Regenschirm-Mode am Amin-Stickstoff einhergeht. Diese bewirkt wiederum eine simultane Vergrößerung des NNO-Bindungswinkels und eine Verlängerung des N-N-Bindungsabstandes, welcher letztendlich zur Dissoziation führt. Demzufolge erfolgte die Zuordnung der im UV-Spektrum beobachteten Schwingungsprogression bezüglich den Moden, die diese Molekülbewegung beschreiben (d. h., die N(Amin)-Regenschirm-, NNO-Biegemode und/oder die N-N-Streckschwingung) [196].



**Abb. 10.3:** Reproduzierte eindimensionale Schnitte der ersten vier PESs von  $R_2N-NO$  entlang der Reaktionskoordinate [194, 195] mit Bildung von  $NO(^2\Pi_\Omega)$ . (a) Direkte Dissoziation nach Anregung in den  $S_2$   $(2)^1A'$ -Zustand führt zu Aminyl-Radikalen im elektronisch angeregten Zustand (Kanal I). (b) Eine konkurrierende Zerfallsreaktion (dargestellt entlang der  $S_0$ -Geometrie) führt unter Einfluss einer konischen Durchschneidung (CI) zu Dissoziationskanal II.

### 10.1.2 $S_2$ -Zustand

Für die Dissoziation eines NAs nach Anregung in die zweite Absorptionsbande ändert sich die Lage drastisch. Bis heute existiert nur eine einzige Arbeit (zu DMN), die sich mit der Dissoziation im  $S_2$ -Zustand befasst [191]. In Übereinstimmung mit dem  $\pi\pi^*$ -Charakter der Anregung konnte aus der Analyse der Doppler-Profile ein sehr hoher Anisotropieparameter von  $\beta = 1,87$  ermittelt werden, wobei die Dissoziation aus einer dem Grundzustand ähnlichen, planaren Geometrie erfolgt. Die Lebensdauer des angeregten Zustands ist dabei mit  $\tau = 5,8 \cdot 10^{-14}$  s kürzer, als die des  $S_1$  ( $\tau(S_1) = 2,4 \cdot 10^{-13}$  s). Zusammen mit dem hohen Anteil an kinetischer Energie bezüglich der eingestrahnten Photolysewellenlänge wurde auf einen direkten Dissoziationprozess mit repulsiver PES geschlossen.

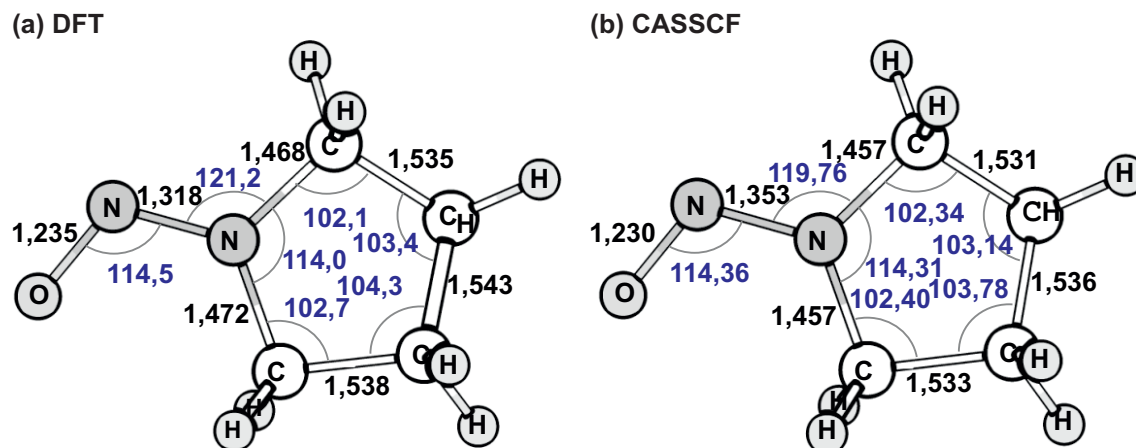
Neueste *ab initio* Rechnungen verdeutlichen jedoch, dass die Situation von komplexerer Natur ist. CASSCF bzw. CASPT2 Studien aus der Arbeitsgruppe von Peláz et al. bestätigen die planare  $S_2$ -Geometrie von DMN und  $H_2NNO$  [194, 195]. Zusätzlich zu mehreren CIs zwischen  $S_2$  und  $S_1$  bzw.  $S_3$  konnten zwei lokale Minima auf der  $S_2$ -PES identifiziert werden. Ausgehend vom Frank-Condon Punkt des  $S_2$  sind zwei unterschied-

liche Dissoziationskanäle möglich. Der erste (Kanal I) erfolgt direkt auf der angeregten PES unter Bildung von NO im Grundzustand und dem korrespondierenden, elektronisch angeregten Aminyl-Radikal (s. Abb. 10.3 (a)). Der zweite Pfad (Kanal II) bedarf einer Potentialflächenkreuzung zwischen  $S_2$  und  $S_1$ . Dieser Kanal führt zu Photolysefragmenten, die sich *beide* im elektronischen Grundzustand befinden. Als Vermittler dieser Kreuzung wird von Peláz et al. eine CI zwischen dem ersten und zweiten angeregten Singulett-Zustand identifiziert (s. Abb. 10.3 (b)). Weiter wurde postuliert, dass dieser Zerfalls-Kanal der dominierende sein sollte.

### 10.1.3 Quantenchemische Rechnungen

Aufgrund der dürftigen experimentellen Datenlage und zum besseren Verständniss der durchgeführten Experimente werden eine Reihe von quantenchemischen Rechnungen präsentiert [177]. Auf die detaillierte Erläuterung der einzelnen Methoden wird an dieser Stelle verzichtet. Es sei stattdessen auf die einschlägige Literatur [197,198] und auf die zitierten Publikationen verwiesen. Alle in dieser Arbeit präsentierten Rechnungen finden unter Verwendung der für Intel<sup>®</sup> Prozessoren und Windows Betriebssysteme optimierte PCGAMESS [199] Version des GAMESS [200] Programmpakets statt.

Die Geometrie des elektronischen Grundzustandes ( $S_0$ ) wurde mit DFT/B3Lyp [183–185] bzw. CASSCF(14,10) mit einem aug-cc-pVDZ Basissatz [187] optimiert. Beide Strukturen sind schematisch in Abbildung 10.4 dargestellt. Die Bindungslängen aus der CASSCF und DFT Rechnung sind dabei sehr ähnlich und die Bindungswinkel stimmen bis auf ein Grad überein. Die Struktur, die sich aus einem restricted Hatree Fock Ansatz ergibt (d. h., es wird nur eine einzige Salter-Determinante verwendet) unterscheidet sich dahingegen sehr von den anderen. Die Unterschiede machen sich gerade in den erheblich kürzeren NN und NO Bindungslängen bemerkbar. Man kann also schlussfolgern, dass die Korrelationseffekte durch DFT bzw. CASSCF(14,10) im gleichen Maße erfasst werden. Ausgehend von der DFT optimierten Geometrie können mit TD-DFT vertikale Übergangsenergien berechnet werden (s. auch Tab. A.8). Der erste Übergang findet bei einer Energie von 3,324 eV statt und hebt sich damit deutlich vom nächsthöheren ab (5,034 eV). Zwischen 5 und 6 eV finden sich insgesamt sechs



**Abb. 10.4:** Struktur von NNPy optimiert mit DFT (a) und CASSCF(14,10) (b). Schwarz: Bindungslängen in Å. Blau: Bindungswinkel in Grad.

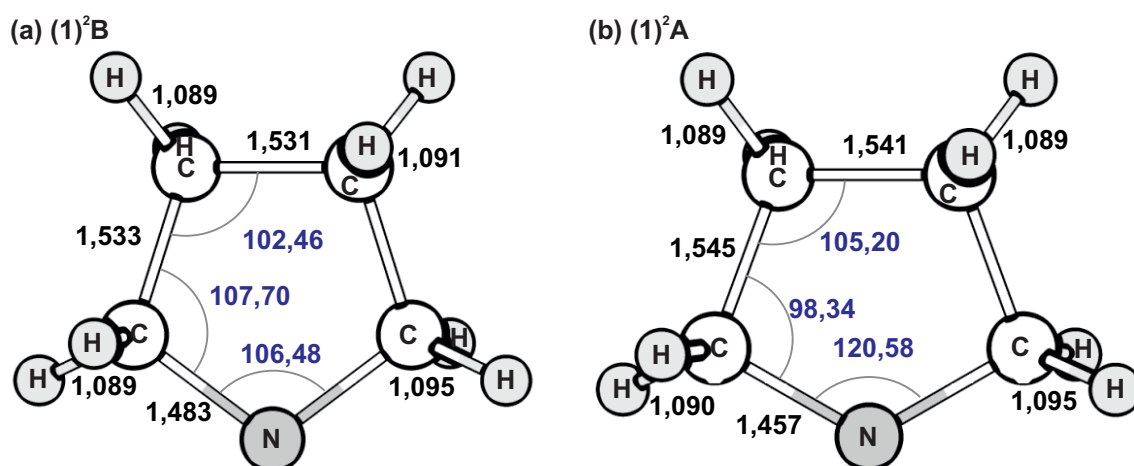
weitere Zustände mit teils sehr niedrigen Oszillatorstärken. Gleichartige Rechnungen mit dem kleineren DZV-Basissatz [186] liefern einen ersten Übergang bei 3,012 eV und nur einen Zustand im Bereich zwischen 5 und 6 eV. Dieser zeigt aber eine hohe Oszillatorstärke ( $f = 0,18$ , 5,773 eV). Die mit der größeren correlation-consistent Basis gefundenen Zustände lassen sich daher auf die vorhandenen Basisfunktionen für diffuse und Polarisations-Orbitale zurückführen.

Alle Bemühungen den  $S_1$ -Zustand mittels CASSCF zu optimieren scheiterten. Dies lässt sich auf die stetige Verlängerung des NN-Abstandes während der Optimierung zurückführen. Diese hält so lange an bis die MCSCF-Routine, wegen der Quasientartung mit dem Grundzustand nicht mehr konvergiert. Da die Geometrieoptimierung eventuell über kleinere Barrieren „hinwegspringt“ wird, ausgehend vom Frank-Condon Punkt, die intrinsische Reaktionskoordinate auf der  $S_1$ -PES berechnet. Wiederum kommt es zu einer Dissoziation der Verbindung in Py und NO. Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass die am Zerfall beteiligte  $S_1$ -PES rein repulsiv ist.

Um einen guten Wert für die Energie des dissoziierten Systems zu erhalten, folgt eine weitere Optimierung mit festem NN-Abstand (Gleichgewichtsabstand + 7 Å). Eine durchgeführte state-averaged CASSCF Rechnung zeigt, dass bei diesem Abstand  $S_0$  und  $S_1$  fast entartet sind. Das heißt, die  $S_1$ -Dissoziation korreliert mit dem Grundzustand. In Tabelle A.9 sind die Ergebnisse dieser Rechnung zusammengefasst. Der

Beitrag der Korrelationsenergie, der durch die CASSCF nicht erfasst wird, wird durch eine MC-QDPT2-Rechnung (engl.: *quasi-degenerate perturbation theory of second order*) [201] berücksichtigt. Damit erhält man Dissoziationsenergie von  $D_0 = 14325 \text{ cm}^{-1}$ . Der  $S_0 \rightarrow S_1$  Frank-Condon Übergang findet in guter Übereinstimmung mit den TD-DFT Rechnungen bei einer Energie von  $27306 \text{ cm}^{-1}$  statt.

Die ersten beiden elektronischen Zustände des Py-Fragments werden durch eine CASSCF(11,10)-Optimierung bei festgelegter  $C_2$ -Symmetrie ermittelt. Beim  $(1)^2B$ -Grundzustand befindet sich das ungepaarte Elektron in einem  $p$ -Orbital des Stickstoffs, senkrecht zur zweizähligen Achse. Der elektronisch angeregte Zustand besitzt  $(1)^2A$ -Symmetrie. Folglich besetzt das Elektron das  $N(p)$ -Orbital auf der Drehachse. Da die Hessematrix in beiden Fällen ausschließlich positive Eigenwerte aufweist, stellen beide Strukturen energetische Minima dar. Die Geometrien der beiden Zustände unterscheiden sich dabei deutlich voneinander. Abbildung 10.5 verdeutlicht dies graphisch. Insbesondere der CNC-Bindungswinkel ist im  $(1)^2A$ -Niveau viel größer als im  $(1)^2B$ -Zustand. Das Gegenteil gilt für den NCC-Winkel. Für den NNPy-Grundkörper liegt der Wert in beiden Fällen dazwischen. Die Energie der beiden mit MC-QDPT2 berechneten Py-Zustände sind ebenfalls in Tabelle A.9 aufgelistet. Dadurch kann die Energiedifferenz zwischen beiden Niveaus auf  $14259 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt werden. Zusammen



**Abb. 10.5:** Strukturen der beiden untersten elektronischen Zustände des Pyrrolidinylnitrosyl-Radikals, optimiert mit CASSCF(11,10). (a) Elektronischer Grund-, (b) angeregter Zustand. Schwarz: Bindungslängen in Å. Blau: Bindungswinkel in Grad.

mit der Dissoziationsenergie bedeutet das, dass für einen Zerfall von NNP<sub>y</sub> in NO und elektronisch angeregtes Py mindestens  $28584\text{ cm}^{-1}$  aufgewendet werden müssen.

## 10.2 Experimentelle Randbedingungen

Für die Durchführung der Experimente wird N-Nitrosopyrrolidin (NNP<sub>y</sub>; Aldrich, Reinheit=99%) bei  $-5\text{ °C}$  in einem gekühlten Probengefäß vorgelegt. Der Anteil  $A_{NNPy}$  von NNP<sub>y</sub> im Seed-Gas lässt sich wie folgt berechnen. Aus der Literatur [202] sind Dampfdruckwerte für NNP<sub>y</sub> bekannt ( $p_{vap}(3\text{ °C}) = 0,015\text{ mbar}$ ,  $p_{vap}(20\text{ °C}) = 0,096\text{ mbar}$  und  $p_{vap}(40\text{ °C}) = 0,493\text{ mbar}$ ; [202]). Damit lässt sich unter Verwendung der *Clausius-Clapeyronschen* Gleichung

$$p_{vap}(T_1) = p_{vap}(T_2) \cdot e^{-\frac{\Delta H_{vap}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \quad (10.1)$$

mit den Literaturwerten eine mittlere, temperaturunabhängige Verdampfungsenthalpie  $\Delta \bar{H}_{vap} = 68 \pm 5\text{ kJ mol}^{-1}$  berechnen mit deren Hilfe sich der Dampfdruck bei  $T = -5\text{ °C}$  auf  $p_{vap}(-5\text{ °C}) = 0,0001\text{ mbar}$  bestimmen lässt. Daraus lässt sich der Anteil  $A_{NNPy} = p_{NNPy}/p_{stag}$  mit Hilfe des Partialdrucks  $p_{NNPy}$  aus

$$p_{NNPy} = p_{vap}(T) \cdot e^{\frac{M \cdot p_{stag}}{\rho RT}} \quad (10.2)$$

mit der Dichte der flüssigen Phase  $\rho = 1,085\text{ kg L}^{-1}$ , der molaren Masse  $M = 100,12\text{ g mol}^{-1}$  und dem Stagnationsdruck  $p_{stag} = 2000\text{ mbar}$  berechnen [203]. Unter den gegebenen Bedingungen ergibt sich ein Anteil von  $A_{NNPy} = 0,25$ .

Die Photolyse von NNP<sub>y</sub> im S<sub>1</sub>-Zustand findet auf den ersten drei Maxima der im Gasphasen-Spektrum (s. Abb. 10.2) erkennbaren Schwingungsprogression (360 nm, 373 nm und 388 nm; Laser-Farbstoffe: DMQ, TMI bzw. BBQ) statt. Die Detektion der NO-Fragmente erfolgt über einen (1+1) REMPI-Prozess im Spektralbereich von 224,5 – 227 nm (Laserfarbstoff: Coumarin 120, Frequenzverdopplung mit BBO I Kristall). Durch eine doppelsequenzielle Messung wird gegen das vom Abfragelaser generierte Signal diskriminiert. Dazu werden, im Event-counting Modus, nacheinander jeweils zehn Ionenpakete (Messfrequenz 10 Hz) unter Einwirkung beider Laser bzw. nur mit dem Ionisationslaser auf der Kamera akkumuliert, ausgelesen und im Anschluss weiterverarbeitet. Zur Aufnahme von Produktausbeutespektren wird anstatt



des Ionisationslasers die Photolysewellenlänge variiert. Für verschiedene NO-Zustände (feste REMPI-Wellenlänge) wird der Spektralbereich zwischen 351 – 400 nm (Laser-Farbstoffe: DMQ, TMI bzw. BBQ) doppelsequenziell abgescannt.

Experimente zur Untersuchung der Dissoziationsdynamik im  $S_2$  ermöglichen die Arbeit mit einem einzigen Lasersystem. Photolyse und Ionisation erfolgt im Bereich von 224,5 – 227 nm (Laserfarbstoff: Coumarin 120, Frequenzverdopplung mit BBO I Kristall). Die Aufnahmen erfolgen auch hier unter EC Bedingungen. Die übrigen Parameter (Druck, Anzahl der akkumulierten Ionenpakete, Messfrequenz) bleiben die bereits beschriebenen.

## 10.3 Photodissoziationsdynamik von N-Nitrosopyrrolidin

Bevor die Photodissoziation von N-Nitrosopyrrolidin in den ersten beiden angeregten Singulett-Zuständen mit VMI studiert und diskutiert wird, kann aus den gesammelten Daten eine grundlegende Größe, die Dissoziationsenergie, bestimmt werden. Die Präsentation der weiteren Ergebnisse wird zudem ein sehr detailliertes Bild über die Photodissoziationsdynamik der Verbindung erlauben. Gleichzeitig kann zum ersten Mal gezeigt werden, dass für den  $S_2$ -Zustand zwei grundverschiedene Zerfallspfade möglich sind.

### 10.3.1 Dissoziationsenergie

Aus den aufgezeichneten Ion-Images ist es möglich, eine Obergrenze für die Dissoziationsenergie  $D_0$  der Verbindung zu bestimmen. Allgemein gilt:

$$D_0 = h\nu - E_{kin} - E_{int}(\text{NO}) - E_{int}(\text{Py}) \quad (10.3)$$

$E_{int}(\text{Py})$  stellt dabei die innere Energie des Pyrrolidinyll (Py) Gegenfragments dar. Um, ausgehend von Gleichung 10.3, eine Abschätzung für  $D_0$  treffen zu können, müssen folgende Annahmen gelten. Erstens, die innere Energie von Py muss exakt bekannt sein. Da bei der Photolyse im  $S_1$  beide Fragmente im elektronischen Grundzustand gebildet

werden, kann man die elektronische Energie  $E_{el}(\text{Py}) = 0 \text{ cm}^{-1}$  setzen. Bezüglich der Rotations- und Schwingungsenergie des Co-Fragments wird (näherungsweise) folgendes angenommen. Je weniger Energie in den inneren Freiheitsgraden des Py-Fragments vorliegt, umso größer ist die kinetische Energie der Fragmente. Folglich kann für das hochenergetische Ende der kinetischen Energieverteilung, das bei einem Wert von 1 % des Maximalwertes dieser Verteilung festgelegt wird, davon ausgegangen werden, dass das Py-Fragment im absoluten Grundzustand vorliegt. Damit ergibt sich aus der Energiebilanz der Photolyse folgende Gleichung für die Dissoziationsenergie:

$$D_{0,max} = h\nu - E_{kin,max} - E_{int}(\text{NO}) \quad (10.4)$$

Dass  $D_{0,max}$  eine obere Schranke präsentiert, ist dadurch ersichtlich, dass, sollte die Voraussetzung  $E_{int}(\text{Py}) = 0 \text{ cm}^{-1}$  nicht gültig sein, die maximale Dissoziationsenergie als zu groß angenommen wird.

Aus der Analyse von insgesamt 43 Ion-Images ergibt für NNPpy einen Wert von

$$D_{0,max}(\text{NNPy}) = 14640 \pm 340 \text{ cm}^{-1} \quad (10.5)$$

Dieser steht in guter Übereinstimmung mit den für DMN ermittelten Betrag von  $D_0(\text{DMN}) = 14000 \pm 700 \text{ cm}^{-1}$  [188, 204]. Der aus CASPT2 Rechnungen [177] erhaltene Wert von  $D_0(\text{NNPy}) = 14295 \text{ cm}^{-1}$  untermauert die Genauigkeit der getroffenen Annahmen zusätzlich.

### 10.3.2 Experimentelle Ergebnisse

Das nun folgende Unterkapitel befasst sich mit der ausführlichen Darstellung der experimentellen Ergebnisse, die im Anschluss diskutiert werden. Soweit möglich, findet eine Trennung zwischen der Photolyse im  $S_1$ - beziehungsweise  $S_2$ -Zustand von NNPpy statt.

#### 10.3.2.1 Photolyse im $S_1$

Für die Studien zum photochemischen Zerfall von NNPpy nach Anregung in die erste Absorptionsbande, stehen eine Reihe experimenteller Methoden zur Verfügung deren Kombination es ermöglicht, einen sehr guten Einblick zu erhalten.

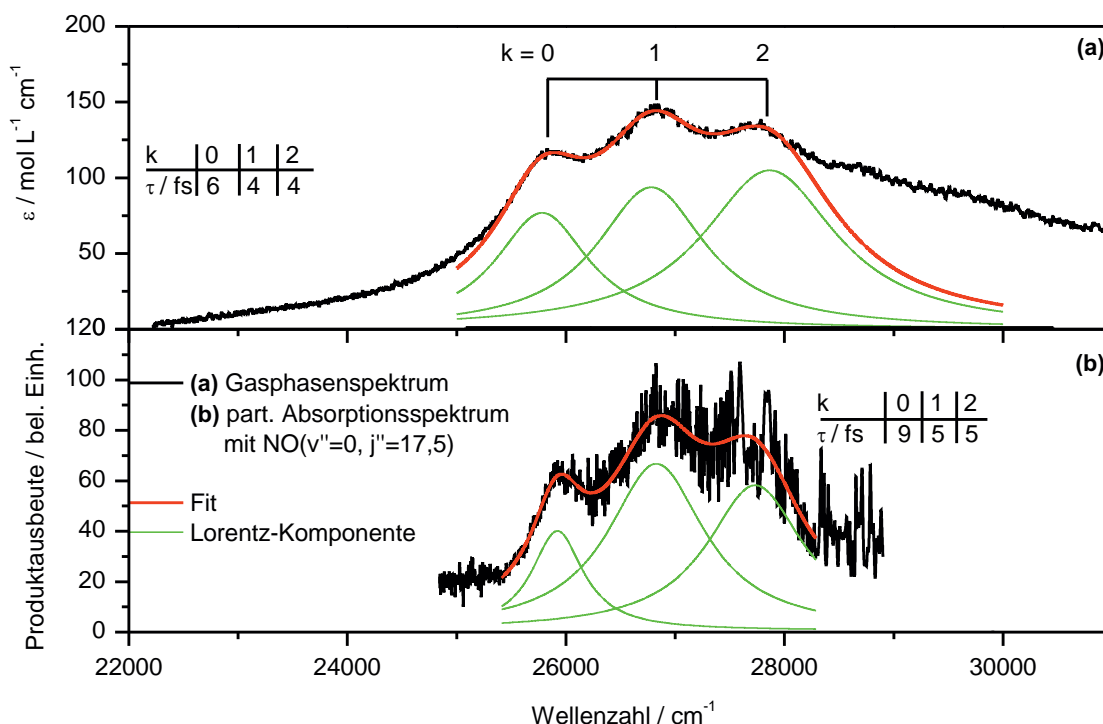
### Gasphasen- und Produktausbeute-Spektren

Parallel zur Untersuchung verschiedener rovibronischer Zustände der Photolysefragmente können durch Variation der Photolysewellenlänge zustandsselektive Produktausbeutespektren aufgenommen werden. Diese repräsentieren partielle Absorptionsspektren des Ausgangsmoleküls. Das heißt, durch Integration über alle Produktzustände sollte sich das Gasphasenspektrum (s. Abb. 10.2) rekonstruieren lassen [1].

Abbildung 10.6 zeigt das integrale Produktausbeutespektrum (b) von  $\text{NO}(F_1 \ ^2\Pi_{1/2}, v'' = 0, j'' = 17,5)$  und das Gasphasenspektrum (a). Die Intensitätsverteilung kann in beiden Fällen sehr gut durch die Summe von drei Lorentz-Kurven der Form

$$I(\lambda) = \frac{2A}{\pi} \cdot \frac{\Gamma}{4(\bar{\nu} - \bar{\nu}_c)^2 + \Gamma^2} \quad (10.6)$$

mit ähnlichen Halbwertsbreiten ( $\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$  für das UV-Absorptions- und  $\approx 900 \text{ cm}^{-1}$  für das Produktausbeutespektrum) beschrieben werden. Dies impliziert eine dominan-



**Abb. 10.6:** Fit von (a) Gasphasen- und einem exemplarischen partiellen Absorptionsspektrum mit  $\text{NO}(v'' = 0, j'' = 17,5)$  (b). Die Lebensdauer  $\tau$  der einzelnen  $k$ -Niveaus wird aus den Breiten der Lorentzkurven (grün) errechnet.

te homogene Verbreiterung der ersten Absorptionsbande. Die beiden Spektren zeigen generell eine sehr gute Übereinstimmung, das heißt, auch im Überschalldüsenstrahl ist keine signifikante Linienverschmälerung zu beobachten. Ausgehend davon, können die homogenen Linienbreiten über

$$\tau = \frac{1}{2\pi c\Gamma} \quad (10.7)$$

$$\Delta\tau = \left| \frac{1}{2\pi c\Gamma^2} \right| \quad (10.8)$$

mit der Lebensdauer des angeregten Zustands von NNP<sub>y</sub> in Verbindung gebracht werden. Man erhält:

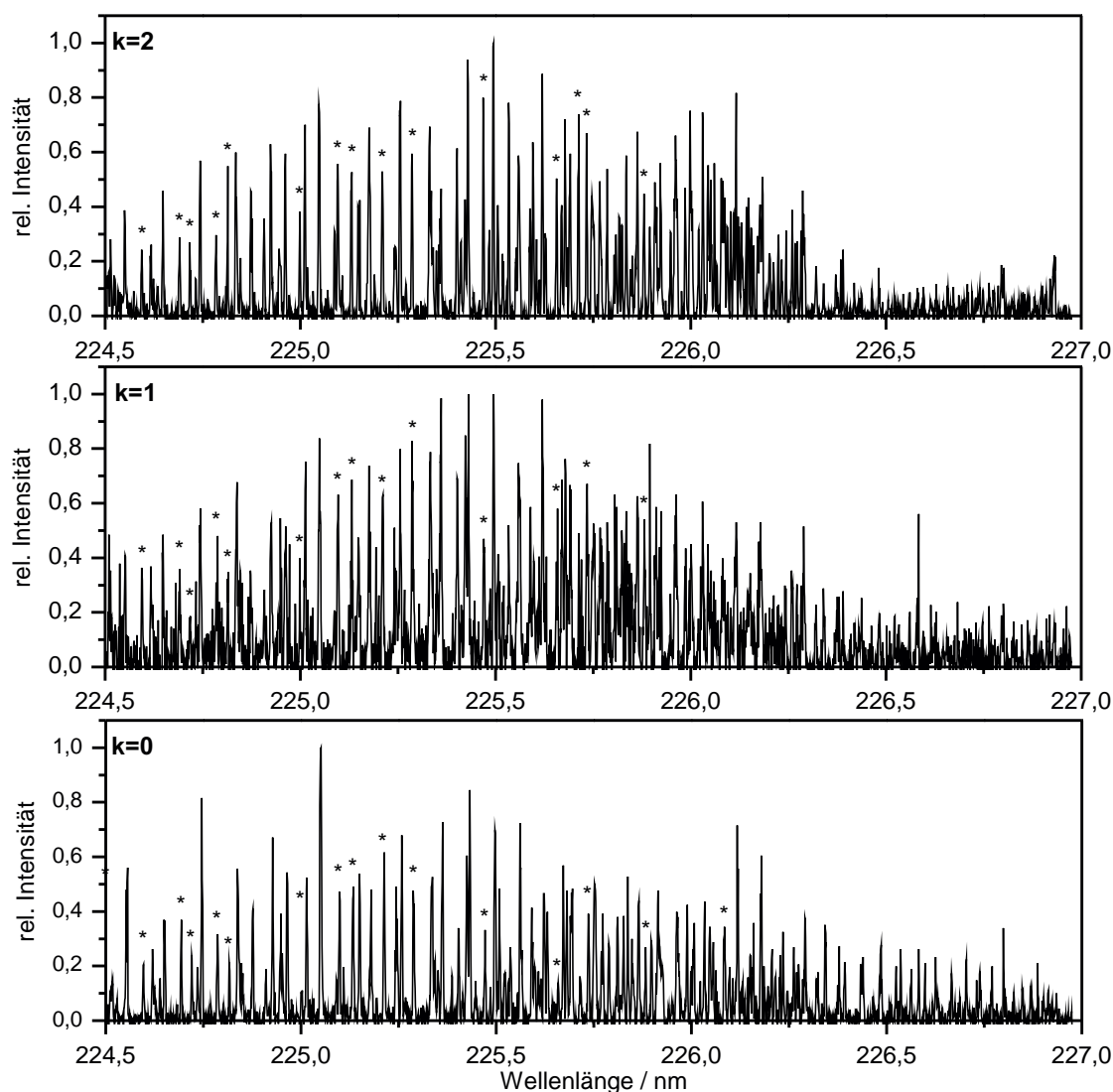
$$\bar{\tau}_{\text{Gasphase}} = 5 \pm 1 \text{ fs} \quad (10.9)$$

$$\bar{\tau}_{\text{Düsenstrahl}} = 6 \pm 2 \text{ fs} \quad (10.10)$$

Das bedeutet, dass das bei 30 °C und Atmosphärendruck gemessene Spektrum keine zusätzliche Linienverbreiterung (z. B. durch Stöße, Druck, etc.) aufweist. Ähnliche Ergebnisse lassen sich aus Experimenten an NO( $v'' = 0$ )-Fragmenten im Bereich  $j'' = 13,5 - 28,5$  reproduzieren. Daraus lässt sich folgern, dass für alle vermuteten Produktzustände dieselben Konditionen bezüglich der Dissoziation existieren. Das heißt, es gibt auf dem S<sub>1</sub>-PES nur einen einzigen relevanten Dissoziationspfad.

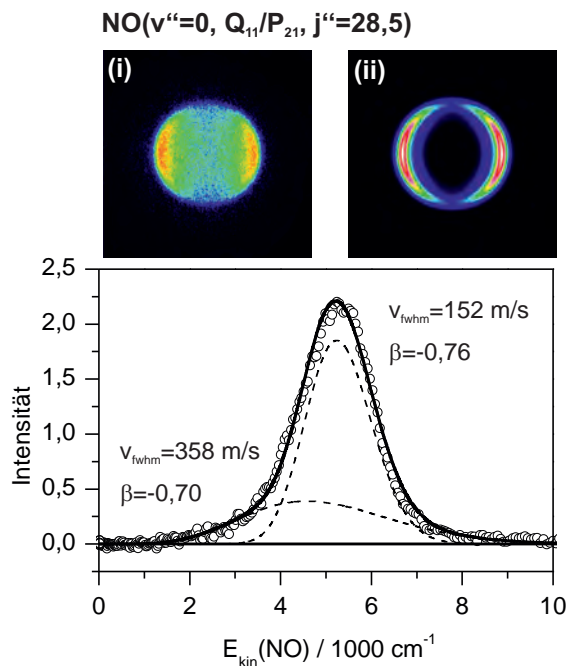
## VMI-Experimente

Die Photolyse aus dem ersten angeregten Singulett-Niveau wird bei drei verschiedenen Wellenlängen studiert (360 nm, 373 nm und 388 nm). Diese korrespondieren mit der Anregung in die drei Schwingungsbanden ( $k=0, 1, 2$ ) des UV-Spektrums. Eine abschließende Zuordnung der entsprechenden Vibrationen wird nach der Erörterung der Ergebnisse für die drei Photolyseenergien getroffen. Das REMPI-Spektrum (s. Abb. 10.7) zeigt, dass bei Photolyse auf den drei Resonanzen im Produktausbeute-Spektrum ( $k = 0, 1, 2$ ) hauptsächlich NO im Schwingungsgrundzustand gebildet wird. Um einen möglichst breitgefächerten Überblick zu erhalten, werden im Bereich von  $j'' = 13,5 - 34,5$  Ion-Images ausgewählter Produktzustände, die in Abbildung 10.7 mit „Sternchen“ indiziert sind, aufgezeichnet. Diese zeigen alle eine sehr hohe Anisotropie und lassen sich bezüglich ihrer Geschwindigkeitsverteilung sehr gut durch zwei



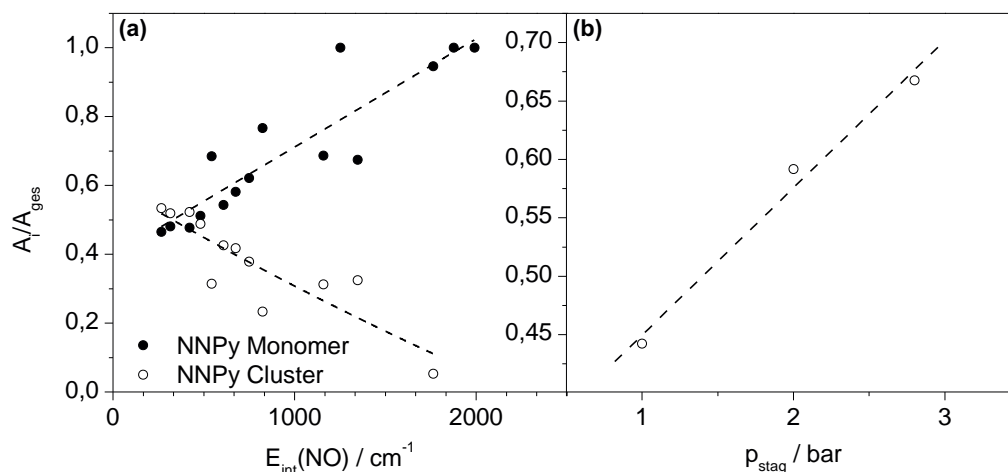
**Abb. 10.7:** REMPI-Spektren von NO für die verschiedenen angeregten  $k$ -Niveaus von NN-Py. Es werden hauptsächlich NO-Fragmente im Schwingungsgrundzustand gebildet. An den mit Sternchen markierten Übergängen wurden Ion-Images aufgenommen.

Gauss-Funktionen beschreiben (s. Kap. 6.1.2.4). Abbildung 10.8 zeigt das Velocity-Map Ion-Image des  $\text{NO}(v''=0, Q_{11}/P_{21}, j''=28, 5)$ -Fragmentkanals sowie dessen Auswertung. Die kinetische Energieverteilung aus dem Fit (Gesamtfit: schwarze Kurve, Einzelkomponenten: gestrichelte Linien) wird dabei mit den Resultaten der direkten Abel-Inversion (offene Kreise) aus der Matrix-Methode (s. Kap. 6.1.2.3) verglichen und zeigt eine gute Übereinstimmung. Der Fit ermöglicht die Bestimmung eines An-



**Abb. 10.8:** (i) Hintergrundkorrigiertes Ion-Images von NO( $v''=0$ ,  $Q_{11}/P_{21}$ ,  $j''=28,5$ ) bei einer Photolysewellenlänge von 373 nm ( $k=2$ ). (ii) Zeigt den Schnitt durch die 3D-Fragmentverteilung, gewonnen mit Hilfe der in Kap. 6.1.2.4 beschriebenen Methode. Die kinetische Energieverteilung besteht aus zwei Komponenten (gestrichelte Linien) unterschiedlicher Breite und Anisotropie. Der Gesamtfit (Linie) stimmt gut mit dem Ergebnis der Matrix-Methode (offene Kreise) überein.

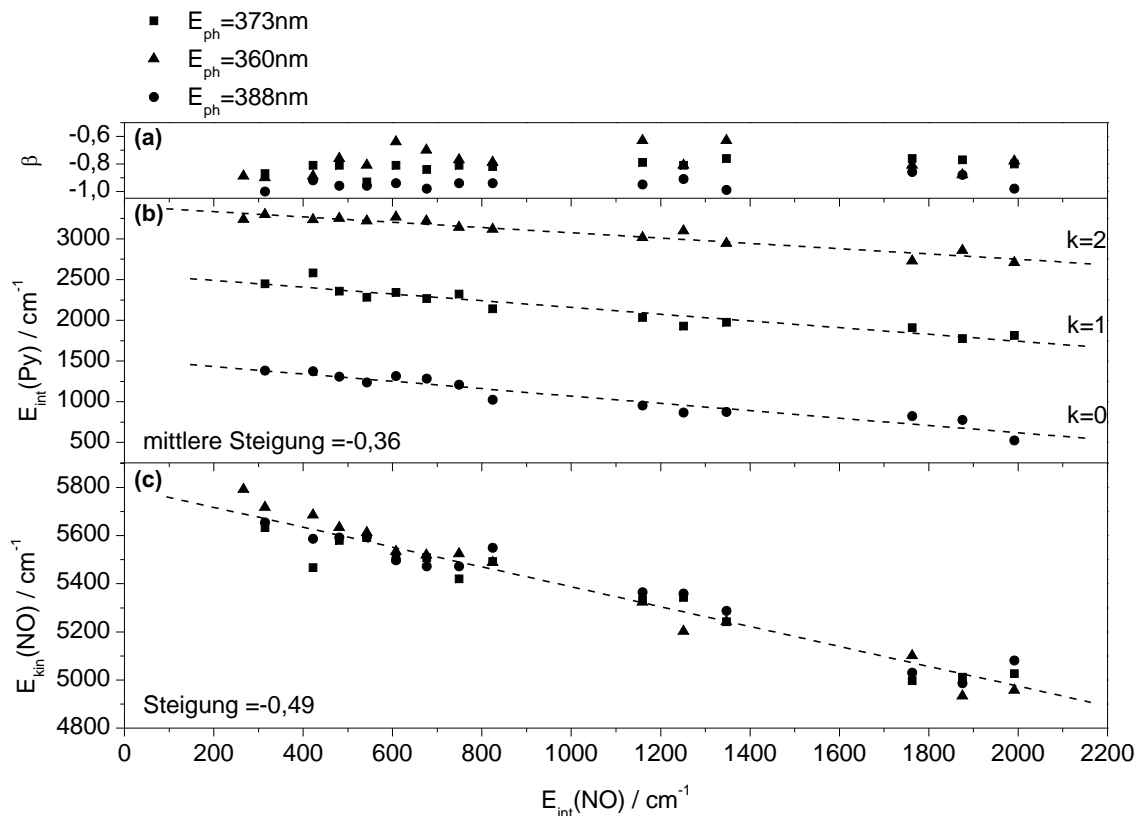
isotropieparameters  $\beta$  für jede Komponente. Die Auswertung aller im S<sub>1</sub> gemessenen Bilder bedarf der Verwendung von zwei Komponenten um eine gute Beschreibung zu gewährleisten. Die langsame Komponente zeigt immer eine breite Energieverteilung ( $\bar{v}_{fwhm} = 364 \pm 95 \text{ m s}^{-1}$ ) mit  $\beta$ -Parameter im Bereich von -0,3 bis -0,9. Die schnellere besitzt eine schmalere Halbwertsbreite ( $\bar{v}_{fwhm} = 149 \pm 24 \text{ m s}^{-1}$ ) bei gleichzeitig höherer Anisotropie im Bereich von  $\beta = -0,8$  bis -1. Wie in Abbildung 10.9 (a) (s. auch Tab. A.10) dargestellt, verschwindet die breitere Komponente mit steigender innerer Energie des NO-Fragments, gewinnt aber mit höherem Stagnationsdruck  $p_{stag}$  an Intensität (b). Diese beiden Beobachtungen und die niedrigere Anisotropie der Verteilung lassen den Schluss zu, dass dieser Signalanteil aus einer Photodissoziation von NNPy Clustern resultiert. Für andere Nitrosamine konnte bereits gezeigt werden,



**Abb. 10.9:** Analyse auf das Vorhandensein von NNPY Clustern. (a) Anteile der Image Komponenten am Gesamtsignal als Funktion der inneren Energie von NO. (b) Anstieg des Clusterbeitrags mit steigendem Stagnationsdruck für  $\text{NO}(j'' = 13, 5)$ .

dass diese Substanzklasse unter höheren Expansionsdrücken und der damit verbundenen besseren adiabatischen Kühlung im Molekularstrahl zur Bildung von Aggregaten neigt [205, 206]. Die NO-Fragmente, die im inneren des Clusters entstehen, verlieren beim Verlassen des Systems einen großen Teil ihrer Rotationsenergie. Innerhalb dieser Aggregate kann die Anregungsenergie vom ursprünglich angeregten NNPY auf das Nachbarmolekül übertragen werden. Dies führt zu einem Verlust der  $\vec{E}-\vec{\mu}-\vec{v}$ -Korrelation und damit zu einer (zunächst nur scheinbar) verringerten Anisotropie. Kollisionen der Fragmente auf dem Weg aus dem Cluster verstärken diese Abnahme zusätzlich. Für die Dissoziation aus dem Cluster resultiert für die Co-Fragmente eine breite Massenverteilung. Diese wiederum führt zu einer breiten Verteilung der Austrittsenergie, ersichtlich an der großen Halbwertsbreite der korrespondierenden Geschwindigkeitsverteilung. Alle diese Argumente erlauben die Zuordnung der breiten und isotroperen Komponente zu einer NNPY-Cluster Dissoziation. Die zweite, schmale Geschwindigkeitsverteilung resultiert dementsprechend aus dem Zerfall von NNPY-Monomeren. Im Folgenden wird aus Gründen der Übersichtlichkeit (und der Tatsache, dass nicht Cluster- sondern Monomeren-Dissoziationsdynamiken untersucht werden sollen) auf die Darstellung der zweiten Komponente verzichtet.

Abbildung 10.10 und Tabelle A.11 fassen die Resultate der Komponente aus dem Zer-



**Abb. 10.10:** Zusammenfassung der VMI Experimente im  $S_1$ -Zustand. (a) Kinetische Energie der NO-Fragmente als Funktion der inneren Energie. (b) Innere Energie des Py-Gegenfragments. (c) Anisotropieparameter  $\beta$ .

fall des Momomers zusammen. Die kinetische Energie der NO-Fragmente (s. Abb. 10.10(a)) fällt linear mit steigender innerer Energie (d. h., da nur der Schwingungsgrundzustand betrachtet wird, mit steigender Rotationsenergie). Die Steigung von  $-0,45$  verdeutlicht, dass die Erhöhung der NO-Rotationsenergie zu 45 % aus dessen kinetischer Energie kompensiert wird. Der entsprechende Verlust von Translationsenergie bezüglich des Py-Gegenfragments lässt sich (gemäß Impulserhaltung) auf 19 % beziffern. Folglich nimmt auch die innere Energie des Gegenfragments mit steigender  $E_{\text{int}}(\text{NO})$  (Beitrag: 36 %) ab (s. Abb. 10.10(b)). Interessant ist, dass die kinetische Energie der NO-Fragmente für alle drei Photolyseenergien gleich ist. Die gesamte zusätzliche Energie  $\Delta(E(k_{i+1} - k_i) \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$  verbleibt in den inneren Freiheitsgraden des Py-Fragments. Die prozentuale Verteilung der Exzessenergie ist, gemittelt über alle NO-Produktkanäle, von der eingesetzten Photolysewellenlänge abhängig und



k	$E_{\text{kin}}/E_{\text{ex}}$	$E_{\text{int}}(\text{NO})/E_{\text{ex}}$	$E_{\text{int}}(\text{Py})/E_{\text{ex}}$
0	79 %	10 %	11
1	71 %	9 %	20 %
2	66 %	8 %	26 %

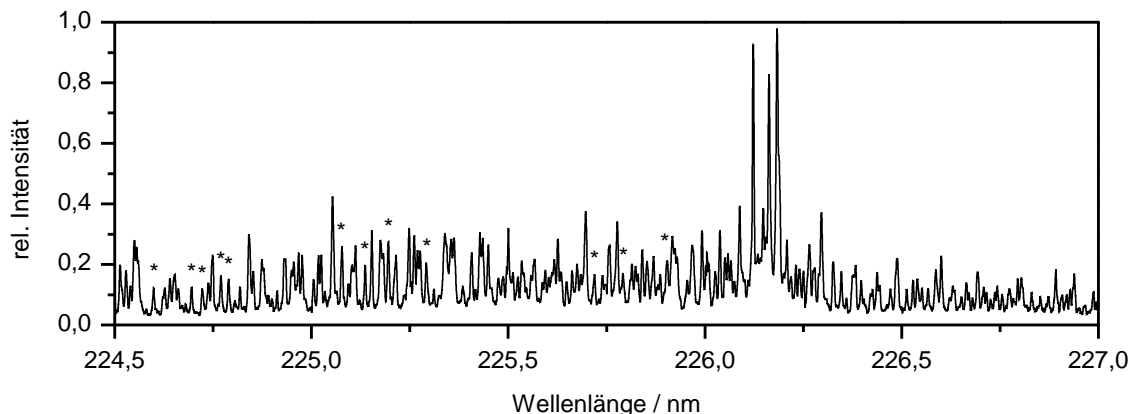
**Tab. 10.1:** Übersicht über die Verteilung der Exzessenergie auf die Produktfreiheitsgrade.

in Tabelle 10.1 zusammengestellt. Deutlich wird jedoch, dass der überwiegende Teil in kinetische Energie der Produkte konvertiert (durchschnittlich 72 %) wird. Der übrige Anteil verteilt sich im Mittel zu etwa 19 % bzw. 9 % jeweils auf die inneren Energien von Gegenfragment und NO.

Der Rotationszustand zeigt nur eine geringe Korrelation mit dem Anisotropieparameter  $\beta$ , der sich nahe am Grenzwert von -1 für eine „senkrechte“ (s. Kap. 2.2.1) Dissoziation bewegt und ein Indiz für eine schnelle Dissoziation darstellt. Der negative Wert ist dabei in Übereinstimmung mit dem  $n\pi^*$ -Charakter des Übergangs.

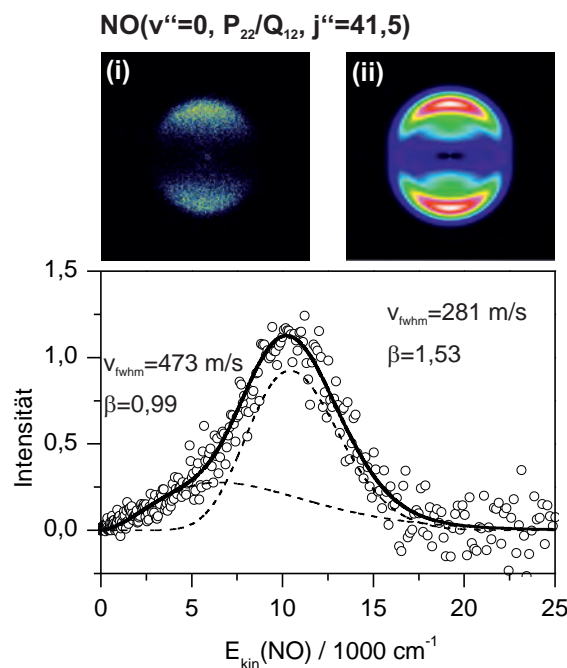
### 10.3.2.2 Photolyse im $S_2$

Alle intensiven Linien des in Abbildung 10.11 dargestellten REMPI-Spektrums aus der Photolyse im zweiten angeregten Singulett-Zustand von NNPY können dem Schwingungsgrundzustand der NO-Fragmente zugeordnet werden. Für  $\text{NO}(v'' = 0)$ -Rotationszustände im Bereich von  $j'' = 13,5 - 41,5$  können Ion-Images aufgenommen werden. Sie zeigen alle eine hohe Anisotropie mit positiven  $\beta$ -Werten. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit der  $\pi\pi^*$ -Übergangszuordnung und dem hohen Absorptionsquerschnitt für diese Bande. Abbildung 10.12 zeigt ein exemplarisches Velocity-Map Ion-Images mit  $j'' = 41,5$  (i). Die Rekonstruktion der 3D-Fragmentverteilung erfolgt durch zwei Komponenten (s. Abb. 10.12 (ii)). Daraus lässt sich die kinetische Energieverteilung erhalten. Die durchgezogene Linie ist das Resultat des Fits mit zwei Einzelkomponenten (gestrichelte Linie). Der Vergleich mit der durch die Matrix-Methode erhaltenen Verteilung zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Allgemein sind zur Beschreibung aller aufgezeichneten Bilder immer zwei Komponenten erforderlich. Bei näherer



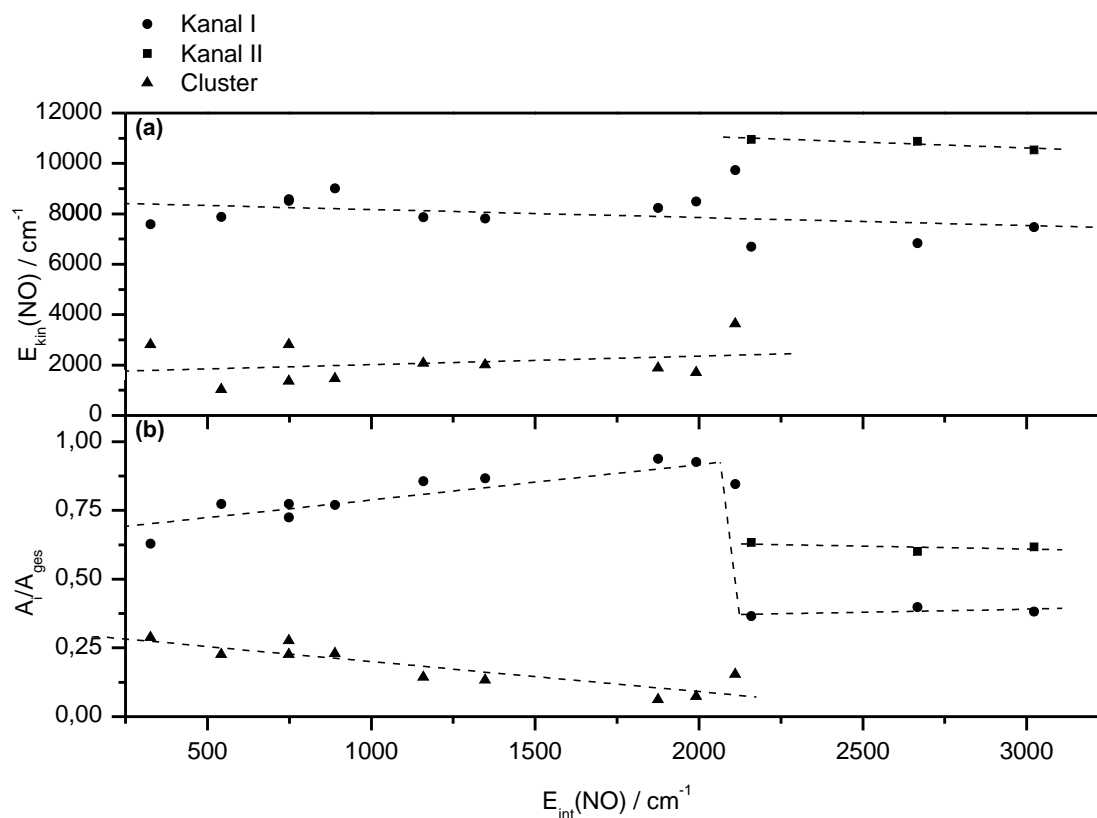
**Abb. 10.11:** Ausschnitt aus dem REMPI-Spektrum von NO aus der Photolyse nach Anregung in die zweite Absorptionsbande. Das intensive Signal im Bereich von 226,113 – 226,250 nm stammt von NO aus einer thermischen Dissoziation von NNPpy. An den mit Sternchen markierten Übergängen wurden Ion-Images aufgenommen.

Betrachtung der Daten ergibt sich eine weitaus komplexere Situation als für die zuvor präsentierte Photolyse im  $S_1$ -Zustand. Abbildung 10.13(a) zeigt die kinetische Energie aller im Image auftretenden Beiträge. Die Datenpunkte können in drei Gruppen unterteilt werden. Die erste (symbolisiert durch Dreiecke) besitzt eine kinetische Energie von  $\approx 2000 \text{ cm}^{-1}$ . Der Anteil dieser Komponente am Gesamtsignal (s. Abb. 10.13 (b)) verringert sich mit steigender innerer Energie von NO in Analogie zur im  $S_1$  identifizierten Cluster-Komponente und wird aus diesem Grund auf das Vorhandensein von Molekülaggregaten zurückgeführt. Die zweite, mit Kreisen dargestellte Gruppe, hat eine Translationsenergie von  $\approx 8000 \text{ cm}^{-1}$ . Dieser Beitrag nimmt mit steigender innerer Energie bis  $E_{\text{int}}(\text{NO}) \approx 2100 \text{ cm}^{-1}$  zu (s. Abb. 10.13 (b)). Oberhalb dieser Energie nimmt das Gesamtsignal zwar beträchtlich zu, die relative Amplitude dieser Komponente jedoch ab. Der Grund dafür ist das Erscheinen der dritten Gruppe (Quadrate) mit einer kinetischen Energie von  $\approx 11000 \text{ cm}^{-1}$ . Dies lässt den Schluss zu, dass sich der Zerfall von NNPpy in der zweiten Absorptionsbande in zwei separate Kanäle aufteilt. Kanal I produziert NO-Fragmente mit  $E_{\text{kin}}(\text{NO}) \approx 8000 \text{ cm}^{-1}$  und Rotationszuständen über den gesamten untersuchten Bereich. Kanal II, der insgesamt eine höhere Intensität aufweist, zeichnet sich durch NO-Fragmente mit hohen Rotationsquantenzahlen



**Abb. 10.12:** (i) Ion-Images von  $\text{NO}(v'' = 0, P_{22}/Q_{12}, j'' = 41,5)$  bei einer Photolysewellenlänge von 224,768 nm. (ii) Zeigt den Schnitt durch die 3D-Fragmentverteilung, gewonnen mit Hilfe der in Kap. 6.1.2.4 beschriebenen Methode. Die kinetische Energieverteilung besteht aus zwei Komponenten (gestrichelte Linien) unterschiedlicher Breite und Anisotropie. Der Gesamtfit (Linie) stimmt gut mit dem Ergebnis der Matrix-Methode (offene Kreise) überein.

( $j'' > 35, 5$ ) und  $E_{kin}(\text{NO}) \approx 11000 \text{ cm}^{-1}$  aus. Ein Überblick über alle im  $S_2$  aufgezeichneten Bilder (ohne die Clusterbeiträge) findet sich in den Tabellen A.12 und A.13. Abbildung 10.14 zeigt eine Zusammenfassung der Anisotropieparameter (a) und der inneren Energie des Py-Gegenfragments für die beiden Dissoziationspfade. Kanal I führt zu einer recht hohen inneren Energie der Gegenfragmente von  $\approx 16000 \text{ cm}^{-1}$ . In der Diskussion wird sich zeigen, dass dieser Betrag hoch genug ist, um den elektronisch angeregten  $(1)^2A$ -Zustand von Py zu besetzen. Der Anisotropieparameter bewegt sich im Bereich von  $1,2 < \beta < 1,5$ . Nur 37% der Exzessenergie entfallen auf translatorische Freiheitsgrade. Im Gegensatz dazu, werden im Kanal II 54% der Überschussenergie in kinetische umgewandelt. Die Energie der korrespondierenden Py-Fragmente ist unterhalb der Schwelle für eine elektronische Anregung, so dass ausschließlich der  $(1)^2B$ -

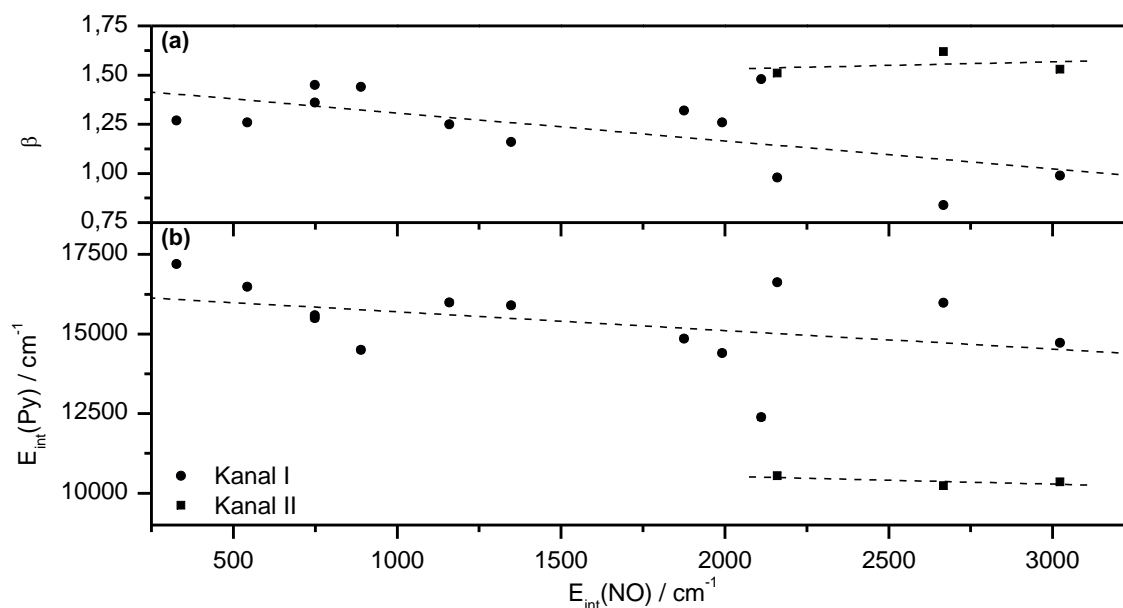


**Abb. 10.13:** (a) Kinetische Energieverteilung der NO-Fragmente aus der Photolyse von NN-Py in der zweiten Absorptionsbande als Funktion der inneren Energie. (b) Relative Anteile der drei Produktkanäle. Es sei erwähnt, dass die Gesamtintensität ab einer inneren Energie von  $E_{\text{int}}(\text{NO}) \approx 2100 \text{ cm}^{-1}$  ansteigt.

Grundzustand besetzt ist. Der Anisotropieparameter ist mit  $1,4 < \beta < 1,6$  dabei etwas höher als im Kanal I.

### 10.3.3 Diskussion und Zusammenfassung

Nach der ausführlichen Darstellung der experimentellen Ergebnisse kann nun ein detailliertes Bild der Photodissoziationsdynamik von NNPy erstellt werden. Bevor aber im Detail auf die für den Zerfall relevanten Prozesse eingegangen wird, folgt ein kurzer Abschnitt über die Zuordnung der Schwingungsprogression im  $S_1$ , die auf Grund der Datenlage überdacht werden muss. Die Diskussion der Photodissoziationsdynamik erfolgt hauptsächlich auf Basis theoretischer Überlegungen.



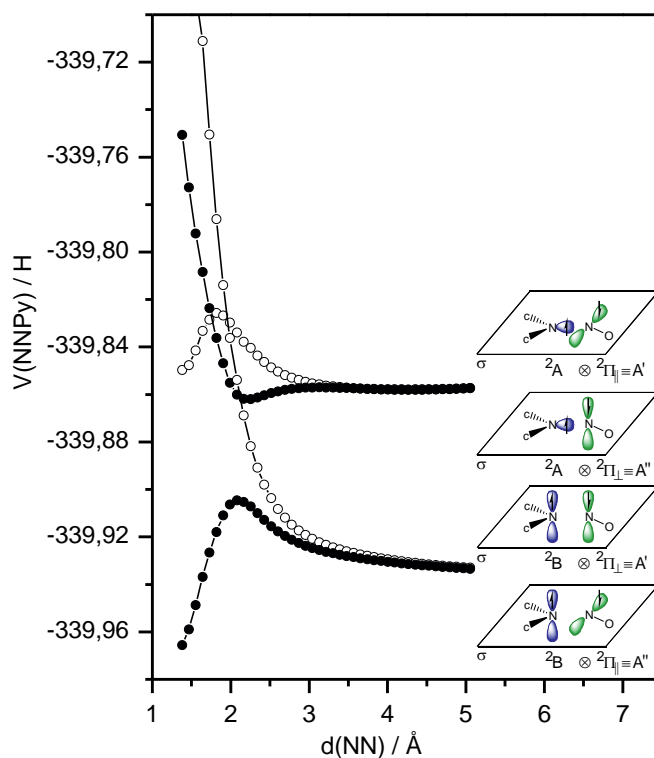
**Abb. 10.14:** (a) NO-Anisotropieparameter und (b) innere Energie des Py-Fragments aus der Photolyse von NNPy in der zweiten Absorptionsbande als Funktion der inneren Energie von NO.

### 10.3.3.1 Schwingungszuordnung im $S_1$ von NNPy

Betrachtet man nochmals die in Abbildung 10.10 veranschaulichte Zusammenfassung der  $S_1$ -Photolyse, sind die kinetischen Energien von der Photolysewellenlänge unabhängig (c). Die inneren Energien des Py-Gegenfragments zeigen jedoch sehr wohl eine Abhängigkeit und lassen sich durch drei parallele Linien (eine für jede Wellenlänge) annähern. Der Abstand zwischen den Kurven von  $\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$  korrespondiert dabei nahezu perfekt mit den Differenzen der Anregungsenergien. Folglich verbleibt die zusätzlich in das System eingebrachte Energie (aus der Anregung in die  $k = 1$  bzw.  $k = 2$  Schwingungsbande) vollständig im Py-Fragment. Sie wird weder in kinetische noch in innere Energie von NO konvertiert. Aus diesem Grund ist die früher getroffene Zuordnung der Schwingungsprogression zu einer NN bzw. NO-Streckschwingung [188, 193, 196] unwahrscheinlich. Die beobachtete Vibration ist eher auf eine Mode des Py-Gerüsts zurückzuführen. Diese wird durch die Geometrieänderung (Pyramidalisierung) im Zuge der elektronischen Anregung verursacht.

### 10.3.3.2 Photodissoziationsdynamik

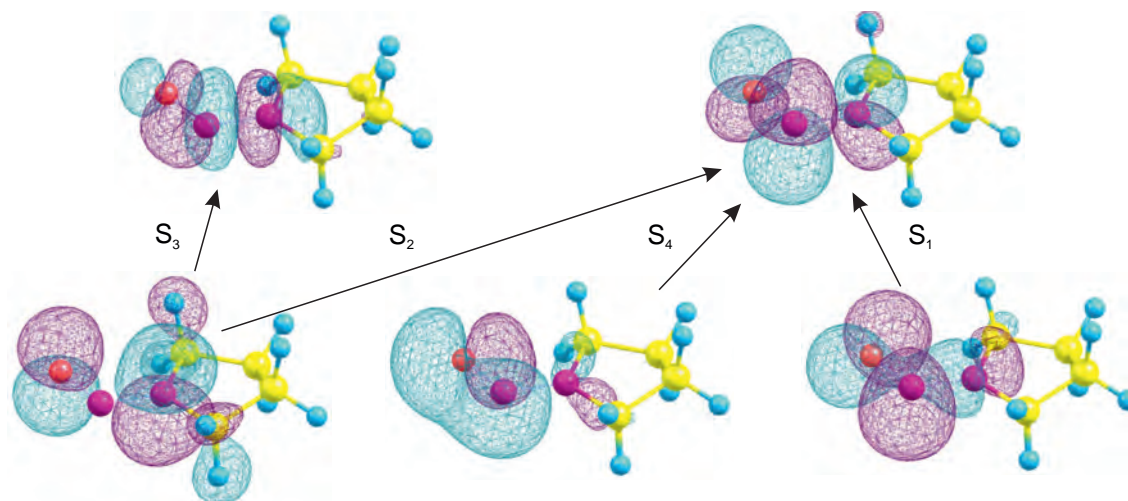
Die optimierten Geometrien (auf DFT bzw CASSCF Niveau, s. Abb 10.4) des elektronischen Grundzustands von NNP<sub>y</sub> besitzen keinerlei Symmetrieelemente. Allerdings spannen die NNO-Gruppe und die beiden angrenzenden Kohlenstoffatome in guter Näherung eine Ebene auf. Die CCNNO-Ebene bleibt ebenfalls erhalten, wenn die approximierter Geometrie des dissoziierten Systems (NN-Abstand festgelegt auf 8,38 Å) optimiert wird. Abbildung 10.15 zeigt die Potentialkurven der vier untersten elektronischen Zustände von NNP<sub>y</sub>, die entlang des linear interpolierten Pfades zwischen den eben diskutierten Geometrien berechnet wurden [177]. Die Symbole markieren die Energie einer state averaged CASSCF(14,10)/aug-cc-pVDZ Rechnung [177]. Die Linien verbinden die adiabatischen Zustände. Die Kurven deuten eine vermiedene Kreuzung zwischen den beiden  $A'$ -Zuständen und eine tatsächliche Kreuzung der beiden  $A''$ -Niveaus mit dem höher liegenden  $A'$ -Zustand an. Gleichzeitig kreuzen auch die  $A''$ -Kurven untereinander. Dies kann durch Analyse der einfach besetzten Orbitale der Fragmente nach dem NN-Bindungsbruch erklärt werden. Der Grundzustand der Py-Radikale besitzt  $(1)^2B$ -Symmetrie, das heißt, das ungepaarte Elektron befindet sich in einem p-Orbital senkrecht zur zweizähligen Drehachse und der CNC-Ebene des Systems. Um einen Gesamtzustand mit  $A'$ -Symmetrie zu erhalten, muss sich das ungepaarte Elektron am NO in einem  $\pi^*$ -Orbital befinden, das in der CCNNO-Ebene einen Knoten aufweist (s. Abb. 10.15 Fragment-Skizzen). Dieser Zustand korreliert mit einem NNP<sub>y</sub>-Niveau, in dem ein Elektron aus dem nichtbindenden freien Elektronenpaar am N-Atom entfernt und in das  $\pi^*$ -Orbital (senkrecht zur CCNNO-Ebene) der NO-Gruppe versetzt wird. Dies beschreibt den angeregten Zustand von NNP<sub>y</sub>. Bezüglich der optimierten Grundzustandsgeometrie stellt dieses Niveau den  $S_2$  dar. Andererseits erhält man durch homolytische Spaltung der NN-Bindung, unter Erhalt der CCNO-Ebene, Py-Fragmente im angeregten  $(1)^2A$ -Zustand. Das NO Co-Fragment wird dabei in derjenigen Komponente des  $^2\Pi$ -Niveaus gebildet, in der das einfach besetzte  $\pi^*$ -Orbital in der CCNNO-Ebene liegt. Deshalb korreliert der  $S_0$  von NNP<sub>y</sub> entlang dieses Pfades mit dem elektronisch angeregten Zustand von Py, wohingegen der  $S_0$  mit den Grundzustand konvergiert. Die vermiedene Kreuzung zwischen diesen Zuständen mit



**Abb. 10.15:** Potentialkurven der vier untersten elektronischen Zustände von NNPy entlang des linear interpolierten Pfades zwischen den optimierten Geometrien des Grund- und dissoziierten Zustands (NN-Abstand auf 8,38 Å festgelegt). Die Symbole markieren die durch state averaged CASSCF(14,10)/aug-cc-pVDZ Rechnungen [177] bestimmten Energien. Volle Symbole stehen für  $A'$ -Symmetrie bzgl. der CCNNO-Ebene, offene für  $A''$ . Die Skizzen auf der rechten Seite veranschaulichen die einfach besetzten Orbitale in den vier elektronischen Dissoziationskanälen.

$A'$ -Symmetrie führt zu einer Barriere auf dem Grundzustands-PES entlang der quasi-linearen Dissoziationsroute.

Auf Grund der doppelten Entartung des NO Grundzustandes beinhaltet jeder Produktkanal der NNPy Dissoziation zwei entartete elektronische Zustände. Bis hierher wurde nur eine  $\text{NO}(^2\Pi)$ -Komponente berücksichtigt, die zusammen mit dem Py-Produktzustand zur  $A'$ -Gesamtsymmetrie führt. Demzufolge führt die andere Komponente zur  $A''$ -Symmetrie, die mit dem  $A''$ -Niveau des NNPy korreliert. Der unterste dieser Zustände ist der  $S_1$ , bei dem die führende Konfiguration die Anregung eines

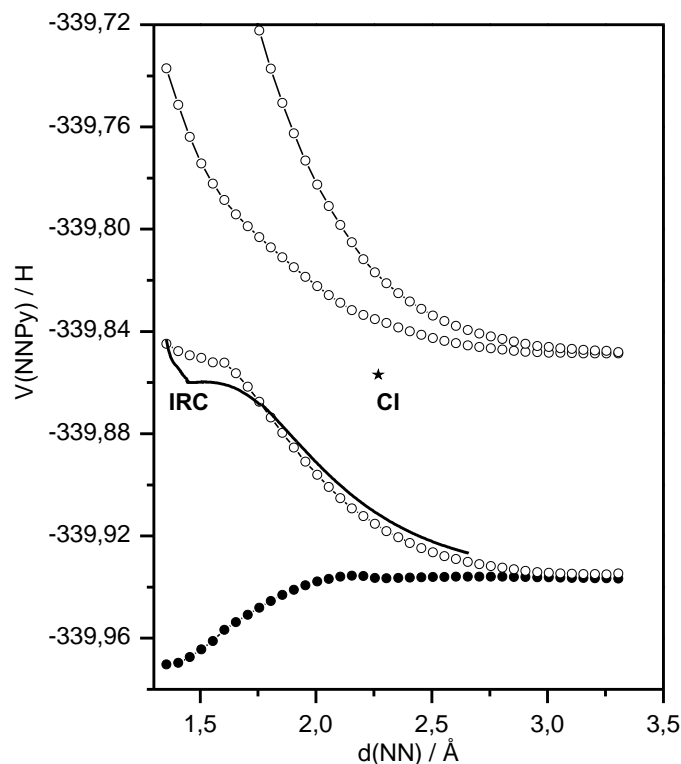


**Abb. 10.16:** Darstellung der natürlichen Orbitale, mit den größten Beiträgen zur einfachen Anregung in die ersten vier elektronisch angeregten Zustände von NNPy.

Elektrons aus dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs am NO in das  $\pi^*$ -Orbital der NNO-Gruppe beinhaltet (s. Abb. 10.16). Im zweiten  $A''$ -Zustand ( $S_3$ ) erfolgt die Anregung vom  $2\pi$ -Orbital der NNO-Einheit in ein  $\sigma^*$ -Orbital der NN-Bindung. Infolgedessen ist dieser Zustand entlang dieser Koordinate repulsiv.

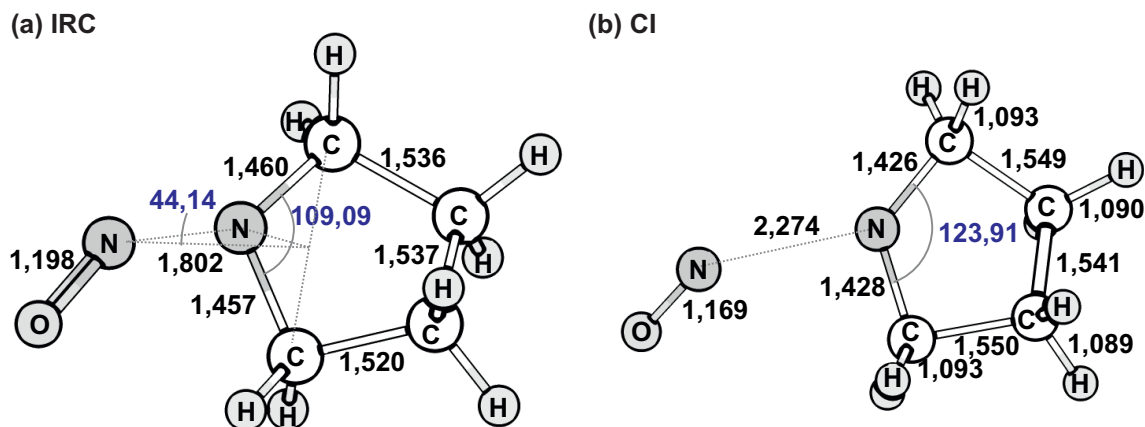
Um die Natur der an der Dissoziation beteiligten Orbitale der Ausgangs- und Endzustände besser zu verstehen, ist es sinnvoll, diese bezüglich der Punktgruppe  $C_s$  zu klassifizieren. Es ist jedoch unwahrscheinlich, dass die Spiegelebene während des Zerfalls erhalten bleibt da sowohl  $S_0$  als auch  $S_1$  Barrieren entlang dieses Pfades aufweisen. Eine solche Barriere ist aber auszuschließen, da keine Optimierung der  $S_1$ -Geometrie möglich ist. Dies impliziert, dass unterhalb eines NN-Abstands von  $2\text{ \AA}$  kein Minimum auf dieser PES existiert. Eine bessere Abschätzung des Reaktionspfades erhält man durch Berechnung des Minimum-Energie-Pfades (MEP) oder der intrinsischen Reaktions-Koordinate (ICR, engl.: *intrinsic reaction coordinate*) auf der  $S_1$ -PES. Da ein relaxierter Scan auf der  $S_1$ -Fläche (Scanparameter: NN-Abstand) zu Konvergenzproblemen im Bereich von  $1,6$  und  $2,0\text{ \AA}$  führte, wird ein anderer Ansatz verfolgt. Dieser kombiniert einen MEP auf der Grundzustands-PES mit einer IRC auf der  $S_1$ -Fläche. Abbildung 10.17 fasst die Ergebnisse dieser Rechnungen zusammen. Die Datenpunkte geben die optimierten Energien des elektronischen Grundzustandes (volle Kreise) und





**Abb. 10.17:** Potentialkurven der ersten vier elektronischen Zustände von NNPy entlang des MEPs für die Dissoziation der NN-Bindung im elektronischen Grundzustand. Die Symbole markieren die Energien einer state averaged CASSCF(14,10)/aug-cc-pVDZ Rechnung [177]. Die Linie zeigt die  $S_1$ -IRC, ausgehend vom Frank-Condon Punkt. Der Stern veranschaulicht die Energie und NN-Bindungslänge für die konische Durchneidung zwischen  $S_2$  und  $S_1$ .

die Energien der angeregten Niveaus (offene Kreise) (zur jeweiligen optimierten Grundzustandsgeometrie) an. Die Linie beschreibt die auf dem  $S_1$  berechnete IRC. Es zeigt sich, dass für NN-Abstände über  $1,7 \text{ \AA}$  nicht nur IRC Energien gut mit denen des  $S_1$  (unter Verwendung der Grundzustandsgeometrie) übereinstimmen. Auch die Geometrien zeigen große Ähnlichkeit. Die Molekülstruktur auf der IRC bei  $d(\text{NN}) = 1,8 \text{ \AA}$  ist in Abbildung 10.18 (a) gezeigt. Offensichtlich wird der NN-Bindungsbruch von einer Pyramidalisierung am Amin-Stickstoff begleitet. Bei  $d(\text{NN}) = 1,8 \text{ \AA}$  beträgt der NNX-Winkel  $44,141^\circ$ . X repräsentiert dabei den Mittelpunkt zwischen den beiden, mit dem Amin-N verbundenen, Kohlenstoffatomen. Die NO- und die Py-Gruppe trennen sich deshalb entlang eines, durch diesen Winkel beeinflussten, „schiefen“ Pfades bezüglich



**Abb. 10.18:** Geometrien am Punkt  $d(\text{NN}) = 1,8 \text{ \AA}$  auf der IRC (a) und der CI (b) zwischen  $S_2$  und  $S_1$ .

der CNC-Ebene. Als Konsequenz verbleibt das ungepaarte Elektron in einem Orbital, das sich asymptotisch dem p-Orbital des Py-Fragments senkrecht zur CNC-Ebene und der zweizähligen Achse annähert. Das heißt, dieser Zustand korreliert adiabatisch mit dem  $(1)^2B$ -Grundzustand des Produkts. Entlang dieses Pfades erfolgt keine Kreuzung zwischen den untersten vier elektronischen Zuständen.  $S_1$  bzw.  $S_2$  dissoziieren barrierefrei.

Es werden einige explorative Rechnungen bezüglich möglicher Geometrien der konischen Durchschneidung durchgeführt [177]. Als Startpunkt dienen Geometrien der quasisplanaren Dissoziationsroute auf der beide Zustände nahe beieinander liegen. Die Optimierung erfolgt durch Minimierung der gemittelten Energie beider Niveaus unter Berücksichtigung aller Geometrieparameter. Gleichzeitig wird ebenfalls die Energiedifferenz der Zustände minimiert. Einige Rechnungen werden unter Verwendung der von Sicilia et al. publizierten Gradienten-Projektions-Methode [207] implementiert als Frontend in PCGAMESS [208] durchgeführt. Die resultierende Struktur ist in Abbildung 10.18(b) gezeigt. Bei dieser Geometrie ist die NN-Bindung bereits auf fast  $2,3 \text{ \AA}$  verlängert, der CNC-Winkel ist so groß wie im elektronisch angeregten Py. Der Amin-Stickstoff ist bereits quasisplanar von seinen nächsten Nachbarn umgeben. Die Energie dieser Struktur ist in Abbildung 10.17 durch einen Stern markiert. Die PES der beiden beteiligten Zustände sind in der Region des Konfigurationsraums eher

flach. Es ist möglich, dass die hier präsentierte Struktur nicht das globale Minimum beschreibt. Ihre Energie liegt jedoch schon unterhalb der Schwelle für angeregte Py-Radikale. Aus diesem Grund führt der Dissoziationspfad durch die CI zwischen  $S_2$  und  $S_1$  zu Py-Fragmenten im elektronischen Grundzustand  $(1)^2B$ .

### 10.3.3.3 Zusammenfassung

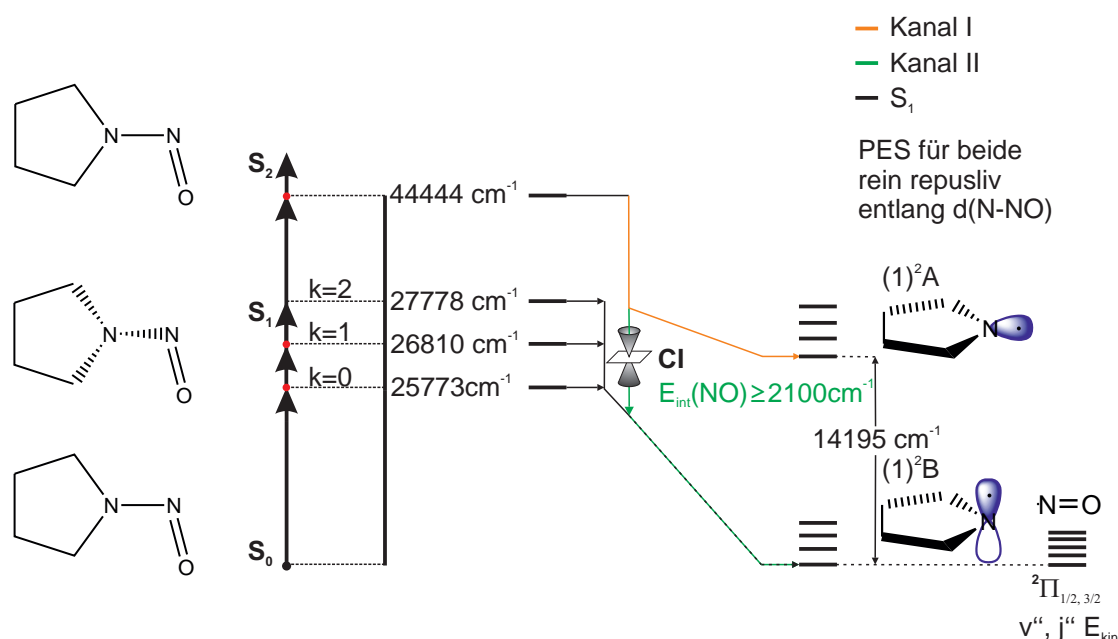
Durch VMI-Experimente kann die Photodissoziationsdynamik von N-Nitrosopyrrolidin studiert werden. Nach der Anregung in die erste Absorptionsbande erfolgt eine sehr schnelle Dissoziation, die zur Bildung von NO und Py-Fragmenten führt, die beide im elektronischen Grundzustand  $^2\Pi_\Omega$  bzw.  $(1)^2B$  entstehen. Die beobachtete hohe Anisotropie ( $\beta \approx -0,9$ ) der Fragmentverteilung, der hohe Anteil der Exzessenergie, der in kinetische Energie konvertiert wird (73 %) und die große homogene Linienbreite ( $\Rightarrow \tau = 6$  fs) führt zu dem Schluss, dass die PES des  $S_1$  rein repulsiven Charakter besitzt. Diese Resultate stehen dabei in Übereinstimmung mit vorangegangenen Studien an DMN [188–192, 208].

Im Gegensatz zu früheren Untersuchungen wird die im  $S_1$  beobachtete Schwingungsprogression nicht auf die Beteiligung von NN- bzw. NO-Streckschwingungen zurückgeführt. Die Anregung in diese Banden hat keinerlei Effekt auf die Geschwindigkeit und innere Energie der erfassten NO-Fragmente. Aus diesem Grund müssen bei NNPy die verantwortlichen Vibrationen auf dem Pyrrolidinyll-Rest lokalisiert sein.

Aus der Anregung in den  $S_2$ -Zustand resultieren zwei verschiedene Dissoziationspfade, die erstmals experimentell beobachtet und getrennt analysiert werden konnten. Kanal I führt zu NO( $^2\Pi_\Omega$ ) und Py( $(1)^2A$ ) aus einer direkten Dissoziation auf der  $S_2$  PES. Dieser Pfad wurde im Vorfeld, auf Basis theoretischer Überlegungen postuliert aber als unbedeutend abgetan [194, 195]. In der Tat ist diese Zerfallsroute von geringerer Intensität, obwohl es die einzige ist, die zu NO-Rotationszuständen mit  $j'' < 35,5$  führt. Kanal II führt zu NO-Fragmenten mit hoher Rotationsanregung ( $j'' > 35,5$ ) und Py-Fragmenten im elektronischen Grundzustand ( $(1)^2B$ ). Wegen der größeren Anisotropie, der höheren Geschwindigkeit der Fragmente und der besseren Quantenausbeute, ist dieser Dissoziationskanal vermutlich schneller als I. Daher ist die Beteiligung der koni-

schen Durchschneidung wahrscheinlich. Dies steht in Übereinstimmung mit extensiven Rechnungen für andere Nitrosamine [194, 195]. Aus diesem Grund wird dieser Zerfall mit der Reaktion  $\text{NNPy}(S_2) \rightarrow \text{NNPy}(\text{CI}(S_2/S_1)) \rightarrow \text{NO}(^2\Pi_\Omega) + \text{Py}((1)^2B)$  verknüpft. Augenscheinlich ist die Geometrie an der CI der Gestalt, dass Trajektorien, die von diesem Punkt starten, exklusiv zu hoch rotationsangeregten NO führen.

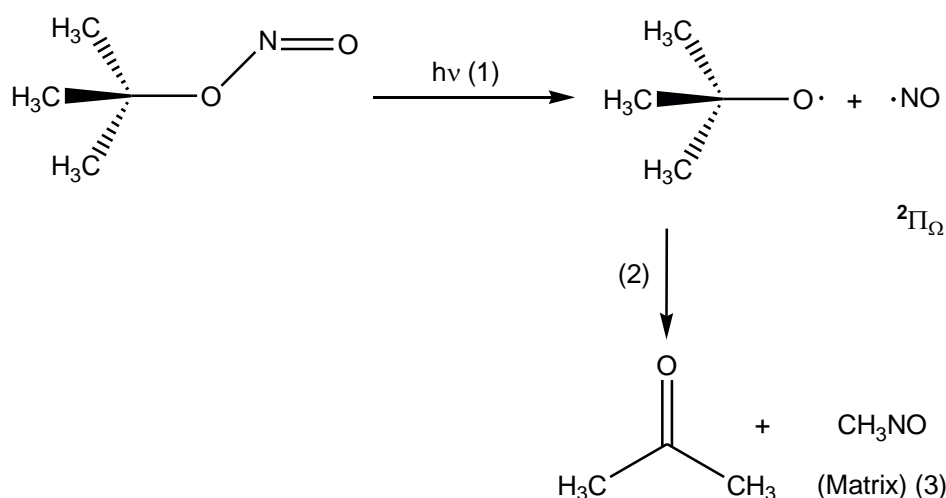
Abbildung 10.19 fasst alle wichtigen Prozesse der Photolyse von NNPy im ersten und zweiten angeregten Singulett-Zustand abschließend zusammen.



**Abb. 10.19:** Graphische Zusammenfassung der Photolyse von N-Nitrosopyrrolidin aus dem ersten und zweiten angeregten Singulett-Zustand. Kanal II kann erst ab  $E_{\text{int}}(\text{NO}) \geq 2100 \text{ cm}^{-1}$  beschriftet werden.

# 11 Photodissoziationsdynamik von t-Butylnitrit

Neben den bereits diskutierten Photodissoziationsdynamiken von  $\text{NO}_2$  und  $\text{NNPy}$  soll in einem letzten experimentellen Abschnitt die Photolyse von t-Butylnitrit (TBN) aus dessen ersten und zweiten angeregten Singulett-Zustand untersucht werden. Zur Photolyse von Alkylnitriten existieren bereits eine große Anzahl unterschiedlichster Studien (s. Abschnitt 11.1 & [209]), bei der es in einem ersten Schritt bei allen Vertretern zur Abspaltung von  $\text{NO}$  kommt (s. Abb. 11.1 (1)). Im Fall von TBN kommt es, je



**Abb. 11.1:** Zerfallsreaktion von t-Butylnitrit in t-Butoxy und  $\text{NO}(^2\Pi_\Omega, \Omega = \frac{1}{2}, \frac{3}{2})$  Radikale.

nach Reaktionsmedium, zur Bildung sekundärer Produkte wie Aceton (Gasphase, s. Abb. 11.1 (2) [210]) oder Nitrosomethan (Edelgasmatrizen (3) [211]). Die in einer Vorgängerarbeit [8] durchgeführten Experimente zur Dissoziation aus dem  $\text{S}_2$ -Zustand sind die ersten unter Verwendung von VMI. Wegen einer Reihe offener Fragen, die

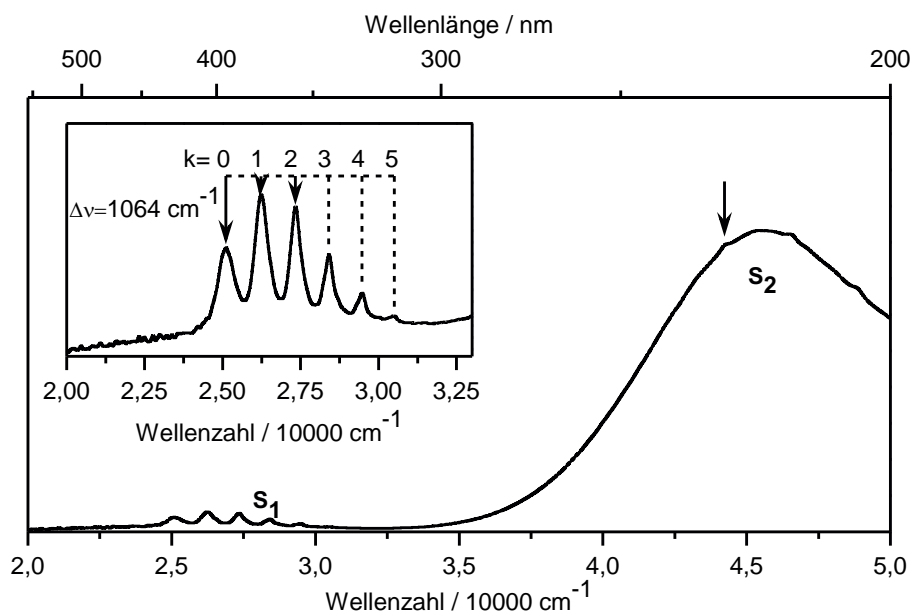
im Verlauf der neuen Experimente abschließend beantwortet werden können, werden diese Experimente nochmals aufgegriffen und durch zusätzliche neue Ergebnisse aus 3D-REMPI Studien vervollständigt.

Bis heute existieren keine Untersuchungen zur Photolyse von t-Butylnitrit mittels konventionellen VMI und 3D-REMPI Experimenten. Mit ihrer Hilfe werden die noch bestehenden Lücken im Verständnis des photochemischen Zerfalls geschlossen.

## 11.1 Photochemie von t-Butylnitrit

t-Butylnitrit gehört zur Substanzklasse der Alkylnitrite, die sich durch die Reaktion von Nitriten (z. B.  $\text{NaNO}_2$ ) in verdünnter Schwefelsäure mit den entsprechenden Alkoholen oder in einer Gasphasenreaktion von  $\text{N}_2\text{O}_3$  (ausgefrorene 1:1 Mischung von  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}$ ) und  $\text{R-OH}$  (R: gewünschter Alkylrest) leicht synthetisieren lassen. Aus strukturellen Überlegungen und der Analyse von Gasphasen IR-Spektren (diese zeigen, abhängig vom Alkylrest, eine mehr oder weniger ausgeprägte Doppelstruktur der  $\text{NO}$  Streck- bzw. der  $\text{ONO}$ -Biegeschwingung) lässt sich auf die Existenz zweier, bei Raumtemperatur stabiler Rotationsisomere mit *syn*- beziehungsweise *anti*-Konformation schließen. Mit zunehmendem sterischen Anspruch des Restes, das heißt, beim Übergang von primären über sekundären hin zu tertiären Nitriten nimmt der Anteil des anti-Isomers stetig zu. So findet man bei Raumtemperatur im Fall von Methylnitrit ein Verhältnis von *syn*- zur *anti*-Form von 2:1 [212], während bei dem in dieser Arbeit untersuchten TBN ein Verhältnis von 1:35 vorliegt [213]. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die untersuchte Photodissoziationsdynamik fast ausschließlich auf das anti-Isomer zurückzuführen ist.

Um die photophysikalischen Eigenschaften von  $\text{R-ONO}$  (hier TBN) Verbindungen verstehen zu können, ist die Betrachtung allgemeiner und grundlegender Eigenschaften dieser Substanzklasse sinnvoll. TOF-Studien an HONO haben gezeigt, dass die Symmetrieeigenschaften des Moleküls durch die Punktgruppe  $C_s$  beschrieben werden können [214]. Im Analogieschluss kann auch bei TBN von einer planaren Anordnung der CONO-Gruppierung ausgegangen werden. Der Grund- und  $\text{S}_2$ -Zustand lassen sich der irreduziblen Darstellung  $A'$  zuordnen, während der  $\text{S}_1$ -Zustand  $A''$ -Symmetrie auf-



**Abb. 11.2:** UV/Vis-Gasphasenspektrum von TBN bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck (UV-1800 (Shimadzu), Quarzküvette mit 10 cm Länge). Der Bildausschnitt zeigt den  $S_1$ -Zustand in zehnfacher Vergrößerung. Die mit Pfeilen markierten Wellenlängen geben die in dieser Arbeit untersuchten Photolysebereiche an.

weist [213,215,216]. Somit ist die Orientierung der Übergangsdipolmomente  $\vec{\mu}$  für elektronische Anregung bezüglich der Punktgruppe festgelegt. Das heißt, für die Anregung zwischen Zuständen gleicher Symmetrie ( $S_0(A') \rightarrow S_2(A')$ ) liegt  $\vec{\mu}$  in der CONO-Ebene, während für Übergänge zwischen Zuständen mit unterschiedlichen irreduziblen Darstellungen ( $S_0(A') \rightarrow S_1(A'')$ ) der Übergangsdipolvektor senkrecht auf der Ebene steht. Die UV/Vis-Spektren von Alkylnitriten zeigen nur geringfügige Unterschiede in ihrer Struktur. Abbildung 11.2 zeigt ein bei Raumtemperatur aufgenommenes Gasphasen UV-Spektrum von t-Butylnitrit. Die  $S_1$ -Bande ( $\epsilon_{max} \approx 200 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [217]) zeigt eine deutliche Schwingungsprogression mit  $\Delta v = 1064 \text{ cm}^{-1}$ . Die einzelnen  $k$ -Niveaus können der NO-Streckschwingung zugeordnet werden [218]. Der Übergang wurde bereits in früheren Arbeiten als  $n\pi^*$ -Übergang klassifiziert, bei dem ein Elektron aus einem der Sauerstoff lone-pairs ( $n$ -Orbital) in ein antibindendes  $\pi^*$ -Orbital angeregt wird. Im Gegensatz dazu zeigt das Absorptionsspektrum des  $S_2$ -Zustands keinerlei Struktur

und besitzt sein Maximum bei etwa 220 nm ( $\varepsilon_{max} \approx 1800 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [217]). Bei diesem  $\pi\pi^*$ -Übergang kommt es zu einem Ladungstransfer von der t-Butoxy-Gruppe auf das Nitrosyl.

Obgleich beide Anregungen zu einem sehr schnellen Zerfall des Moleküls unter Abspaltung von NO führen (Quantenausbeute  $\approx 1$  [217]), wurden für die Photodissoziation unterschiedliche Mechanismen postuliert. Die O-NO-Bindungsenergie  $D_0$  beträgt  $14308 \text{ cm}^{-1}$  [219].

### 11.1.1 $S_1$ -Zustand

Über Pump-Probe-Experimente an den NO-Fragmenten konnte die Lebensdauer des  $S_1$ -Zustands ( $\tau = 130 \pm 50 \text{ fs}$ ) bestimmt werden [220]. Innerhalb dieser Zeit kommt es zur Dissoziation von TBN. Der aus der Analyse der Doppler-Profile ermittelte Anisotropieparameter nimmt Werte zwischen  $-0,65 \leq \beta \leq -0,7$  an [221], was den  $n\pi^*$ -Charakter des Übergangs, bei dem  $\vec{\mu} \perp \vec{v}$  orientiert ist, unterstützt. Insgesamt wird bei der Photolyse ungefähr 20 % der zur Verfügung stehenden Exzessenergie auf Schwingungs- und 12 % auf Rotationsfreiheitsgrade von NO und t-Butoxy verteilt [221]. Das bedeutet weiter, dass der überwiegende Anteil (68 %) auf die kinetische Energie der gebildeten Fragmente entfällt. Dieser hohe Anteil an Translationsenergie spricht zusammen mit der hohen Anisotropie für eine schnelle (direkte?) Photolyse des Ausgangsmoleküls. LIF-Experimente an NO, zur Bestimmung der Verteilung der  $\Lambda$ -Dubletts sowie des Alignments, erlauben wichtige Aussagen über die geometrischen Verhältnisse bei der Photolyse. Die Studien ergaben, dass unabhängig von den angeregten Schwingungsübergängen von TBN ( $k = 0, 1, 2$ ) eine bevorzugte Besetzung des antisymmetrischen  $\Lambda$ -Dubletts ( $A''$ ) resultiert, bei dem sich das freie Elektron des NO in einem  $\pi$ -Orbital senkrecht zur  $\sigma$ -Spiegelebene befindet (s. Abb. 7.3) [215, 221]. Da der  $S_1$ -Zustand von TBN  $A''$ -Symmetrie aufweist, deutet dieser Befund auf einen schnellen und planaren Dissoziationsprozess hin, bei dem die ursprüngliche Symmetrie erhalten bleibt. Diese Aussage wurde durch die ermittelten Werte für das NO-Alignment ( $0,31 \leq A_0^{(2)} \leq 0,59$ , je nach Versuchsbedingungen) unterstützt [192, 215, 221, 222]. Bei einem positiven Wert für das NO-Alignment muss dessen Drehimpulsvektor  $\vec{j}$  parallel



zum TBN Übergangsdipolmoment  $\vec{\mu}$  orientiert sein. Da im Fall des  $S_1(n\pi^*)$ -Übergangs  $\vec{\mu}$  senkrecht auf der CONO-Ebene steht, rotiert das abgespaltene NO also bevorzugt in der Ebene, so dass eine planare Geometrie wahrscheinlich erscheint. Die Abweichung des Alignments vom Maximalwert  $A_0^{(2)} = 0,8$  kann dabei durch die eventuelle Beteiligung von niederenergetischen out-of-plane Biege- beziehungsweise Torsionsmoden erklärt werden.

Die Verteilung der Produkte auf die einzelnen Spin-Bahn-Zustände von NO bevorzugt im Verhältnis von etwa 8:5 den energetisch tiefer liegenden  $F_1 \ ^2\Pi_{\frac{1}{2}}$ -Zustand [221]. Die Besetzung der NO-Rotationszustände zeigt eine vom angeregten Schwingungszustand im Ausgangsmolekül unbeeinflusste, nicht-statistische Verteilung mit einem Maximum bei  $j_{max} \approx 38,5$  [223, 224]. Anders als die Besetzung der Rotationsniveaus ist die Verteilung der Schwingungszustände stark von dem im TBN angeregten  $k$ -Niveau abhängig. Zumindest für den Fall der Anregung in  $k = 3$  scheint die Schwingungsverteilung der für eine Prädissoziationsreaktion typischen  $v'' = k - 1$  Regel zu gehorchen [224]. Dies führte zu dem Postulat, dass die zum Bruch der O-NO-Bindung benötigte Energie nicht direkt zur Verfügung steht, sondern durch einen nicht-adiabatischen Übergang, unter Verbrauch eines Schwingungsquants, bereitgestellt wird. Dabei sollten bevorzugt NO-Fragmente mit einer um Eins verringerten Schwingungsquantenzahl entstehen. Das bedeutet, dass bei TBN, in Analogie zu dem intensiv untersuchten Methylnitrit [1, 225–229], eine Barriere entlang der Dissoziationskoordinate existieren muss, die nicht direkt überwunden werden kann. Da jedoch ein größerer Anteil von NO im Zustand  $v'' = k$  gebildet wird, wird als Konkurrenzprozess eine adiabatische Prädissoziation postuliert. Im Zuge dieses Dissoziationsverlaufs kann die Barriere durch einen Tunnel-Prozess überwunden werden, bei dem der ursprünglich angeregte Schwingungszustand erhalten bleibt [229]. Das Verhältnis dieser beiden unterschiedlichen Dissoziationspfade verschiebt sich dabei bei kleineren  $k$  stark in Richtung des adiabatischen Prozesses (z. B.  $k = 1$ ; adiabatisch zu nicht-adiabatisch = 3:1 [229]). Folgt man dieser Argumentation, so sollte eine Anregung in  $k = 0$  rein adiabatisch verlaufen. Es wurden jedoch bis heute keinerlei Experimente bei  $k = 0$  durchgeführt.

Im Zuge dieser Arbeit wird diese Lücke geschlossen. Des Weiteren kann unter Verwendung von VMI und 3D-REMPI-Spektroskopie gezeigt werden, dass die  $S_1$ -Dissoziationsdynamik auch ohne Barriere entlang der Dissoziationskoordinate erklärt werden kann. Gegen eine Barriere sprechen auch erste theoretische Untersuchungen [230]).

### 11.1.2 $S_2$ -Zustand

Auch zur Photolyse aus dem zweiten angeregten Singulett-Zustand existieren eine Reihe von Arbeiten. Hier wurden für die gebildeten NO-Fragmentverteilungen hohe Werte für den Anisotropieparameter gefunden ( $\beta = 1,06 \pm 0,04$ ) [221]. Zusammen mit der Lebensdauer von  $\tau < 420$  fs und dem hohen Anteil der kinetischen Energie an der Exzessenergie ( $> 40\%$ ) [214] wurde auf einen direkten Dissoziationsmechanismus geschlossen. Bezüglich des NO-Fragments entfallen 19 % der Exzessenergie auf Rotation und  $\approx 0,06$  % auf Schwingung [231]. Knapp 60 % verbleiben demnach in inneren Freiheitsgraden des Gegenfragments.

Das aus LIF-Messungen, mit unterschiedlich orientierter Laserpolarisation (senkrecht bzw. parallel zur Molekularstrahlachse), ermittelte NO-Alignment von  $A_0^2 \approx -0,3 \pm 0,06$  [221, 231] zeigt keine Abhängigkeit vom betrachteten Rotationszustand. Wie im Fall des  $S_1$  liegt das Gewicht, bzgl. der beiden  $\Lambda$ -Dubletts, auf der antisymmetrischen  $A''$ -Form (Faktor 2,7). Aus dem positiven  $\beta$ -Wert lässt sich ableiten, dass die Dissoziation TBN im Fall der  $S_2$ -Anregung parallel zum Übergangsdipolvektor  $\vec{\mu}$  erfolgt (typisch für  $\pi\pi^*$ -Übergänge). Aus den Werten für die  $\vec{\mu}$ - $\vec{v}$ - $\vec{j}$ - beziehungsweise  $\vec{v}$ - $\vec{j}$ - Korrelation (0,11 bzw. -0,5) kann auf eine parallele Ausrichtung von  $\vec{\mu}$  und  $\vec{j}$  sowie eine senkrechte Orientierung von  $\vec{j}$  und dem Geschwindigkeitsvektor der NO-Fragmente  $\vec{v}$  geschlossen werden. Da das Übergangsdipolmoment in der Molekülebene liegt [218] ergibt sich daraus die Folgerung, dass die Dissoziation in der CONO-Ebene stattfindet.

Die Verteilung von NO auf die beiden Spin-Bahn-Zustände findet, im Gegensatz zur Photolyse im ersten angeregten Singulett-Zustand, im Verhältnis 1:1 statt [221]. Die Rotationsverteilung (Photolyse bei 250 nm) ist bimodal und nicht durch eine statistische (Boltzmann) Funktion zu beschreiben. Das Maximum liegt mit  $j''_{max} \approx 53,5$  allerdings deutlich höher als im Fall der Photolyse aus dem  $S_1$ . Zur Beschreibung dieses Ver-

haltens wurde von Effenhauser et al. [214] ein impulsives Modell vorgeschlagen, das von einer starren NO-Gruppe ausgeht. Während des Bindungsbruchs kann nur die O-NO-Streckschwingung zur Ausbildung eines Drehimpulses in der Molekülebene beitragen. Die Besetzung der Schwingungszustände zeigt allerdings eine starke Abhängigkeit von der eingestrahlten Photolysewellenlänge. Während bei einer Photodissoziation mit 250 nm fast ausschließlich NO im Schwingungsgrundzustand produziert wird, verschiebt sich das Maximum der Besetzung für größere Photolyseenergien hin zu höheren Schwingungsniveaus [232]. Dies führt dazu, dass das von Effenhauser entwickelte Modell im Fall einer Schwingungsanregung nicht zur Beschreibung verwendet werden kann, da die NO-Gruppe nicht starr ist.

Unabhängig vom betrachteten NO-Schwingungszustand wurde im Bereich zwischen 220 und 250 nm stets eine bimodale Rotationsverteilung mit Maxima bei  $50,5 \leq j''_{max} \leq 60,5$  und  $10,5 \leq j''_{max} \leq 20,5$  gefunden. Letztere wurden in der Vergangenheit einem alternativen Dissoziationspfad zugeschrieben, bei dem der Zerfall über einen Übergangszustand mit linearer O-NO-Geometrie verläuft [232]. Im Laufe der in dieser Arbeit präsentierten Untersuchungen wird jedoch eindeutig gezeigt, dass diese zweite Verteilung auf Artefakte zurückzuführen ist, die mit großer Sicherheit aus der Dissoziation von TBN-Clustern resultieren und in Übereinstimmung mit einer früheren Arbeit [8] stehen. In dieser Arbeit gelang es, diese Artefakte vollständig zu vermeiden.

## 11.2 Experimentelle Randbedingungen

Für die Durchführung der Experimente wird t-Butylnitrit (TBN; Fluka, Reinheit=90%) bei  $-5^\circ\text{C}$  in einem gekühlten Probengefäß vorgelegt. Der Anteil  $A_{TBN} = p_{TBN}/p_{stag}$  von TBN im Seed-Gas (Linde, Helium/Neon=70/30) lässt sich durch dessen Dampfdruck  $p_{vap}(T)$  und den in der Probenmischung herrschenden Partialdruck  $p_{TBN}$  über

$$\log(p_{vap}(T)) = -\frac{B}{T} + C \quad (11.1)$$

$$p_{TBN} = p_{vap}(T) \cdot e^{\frac{M \cdot p_{stag}}{\rho R T}} \quad (11.2)$$

mittels dem für die Messung eingestellten Stagnationsdruck  $p_{stag}$ , den molekülspezifischen Konstanten  $B = 1610$  und  $C = 7,66$ , der Dichte der flüssigen Phase

$\rho = 0,868 \text{ kg L}^{-1}$  und der molaren Masse  $M = 103,12 \text{ g mol}^{-1}$  berechnen ( $p_{\text{TBN}}(-5^\circ\text{C}) = 45,28 \text{ mbar}$ , d. h.,  $p_{\text{stag}} = 1500 \text{ mbar} \rightarrow A_{\text{TBN}} = 3, \%$ ,  $p_{\text{stag}} = 1000 \text{ mbar} \rightarrow A_{\text{TBN}} = 5 \%$ ,  $p_{\text{stag}} = 500 \text{ mbar} \rightarrow A_{\text{TBN}} = 9 \%$ ) [203, 233].

Die Photolyse von TBN im  $S_1$ -Zustand findet auf den ersten drei Maxima der im Gasphasen-Spektrum (s. Abb. 11.2) erkennbaren Schwingungsprogression (398 nm, 381 nm und 365,7 nm; Laser-Farbstoffe: BBQ, DMQ) statt. Die Detektion der NO-Fragmente erfolgt über einen (1+1) REMPI-Prozess im Spektralbereich von 218,5 – 227 nm (Laserfarbstoff: Coumarin 120, Frequenzverdopplung mit BBO I Kristall). Da der Abfragelaser selber Signal generiert, ist eine doppelsequenzielle Messung nötig. Dazu werden im Event-Counting Modus nacheinander jeweils fünf Ionenpakete (Messfrequenz 10 Hz) unter Einwirkung beider Laser beziehungsweise nur mit dem Ionisationslaser auf der Kamera akkumuliert und gespeichert. Zur Diskriminierung gegen das Ionisationssignal können diese Sequenzen voneinander subtrahiert werden. Zur Aufnahme von Produktausbeute-Spektren wird statt der Wellenlänge des Ionisationslasers die des Photolyslasers variiert: Für verschiedene NO-Zustände (feste REMPI-Wellenlänge) wird der Spektralbereich zwischen 344 – 405 nm (Laserfarbstoffe: DMQ, BBQ) doppelsequenziell abgescannt.

Experimente zur Untersuchung der Dissoziationsdynamik im  $S_2$  werden mit einem einzigen Lasersystem durchgeführt. Photolyse und Ionisation erfolgt im Bereich von 218,5 – 230 nm (Laserfarbstoff: Coumarin 120, Frequenzverdopplung mit BBO I Kristall). Die Aufnahmen erfolgen auch hier unter Event-Counting-Bedingungen.

## 11.3 Photodissoziationsdynamik von t-Butylnitrit

Vor der eingehenden Studie der Photodissoziationsdynamik von t-Butylnitrit aus den ersten beiden angeregten Singulett-Zuständen mit VMI und 3D-REMPI-Spektroskopie wurden die in einer früheren Arbeit begonnenen Untersuchungen der bimodalen Rotationsverteilung [8] erneut aufgegriffen. Dabei bestätigte sich, dass es sich hierbei um Mess-Artefakte handelt, die nicht auf der Dissoziation von TBN-Monomeren beruhen und vollständig vermieden werden können.

### 11.3.1 Cluster- vs. Monomerendissoziation

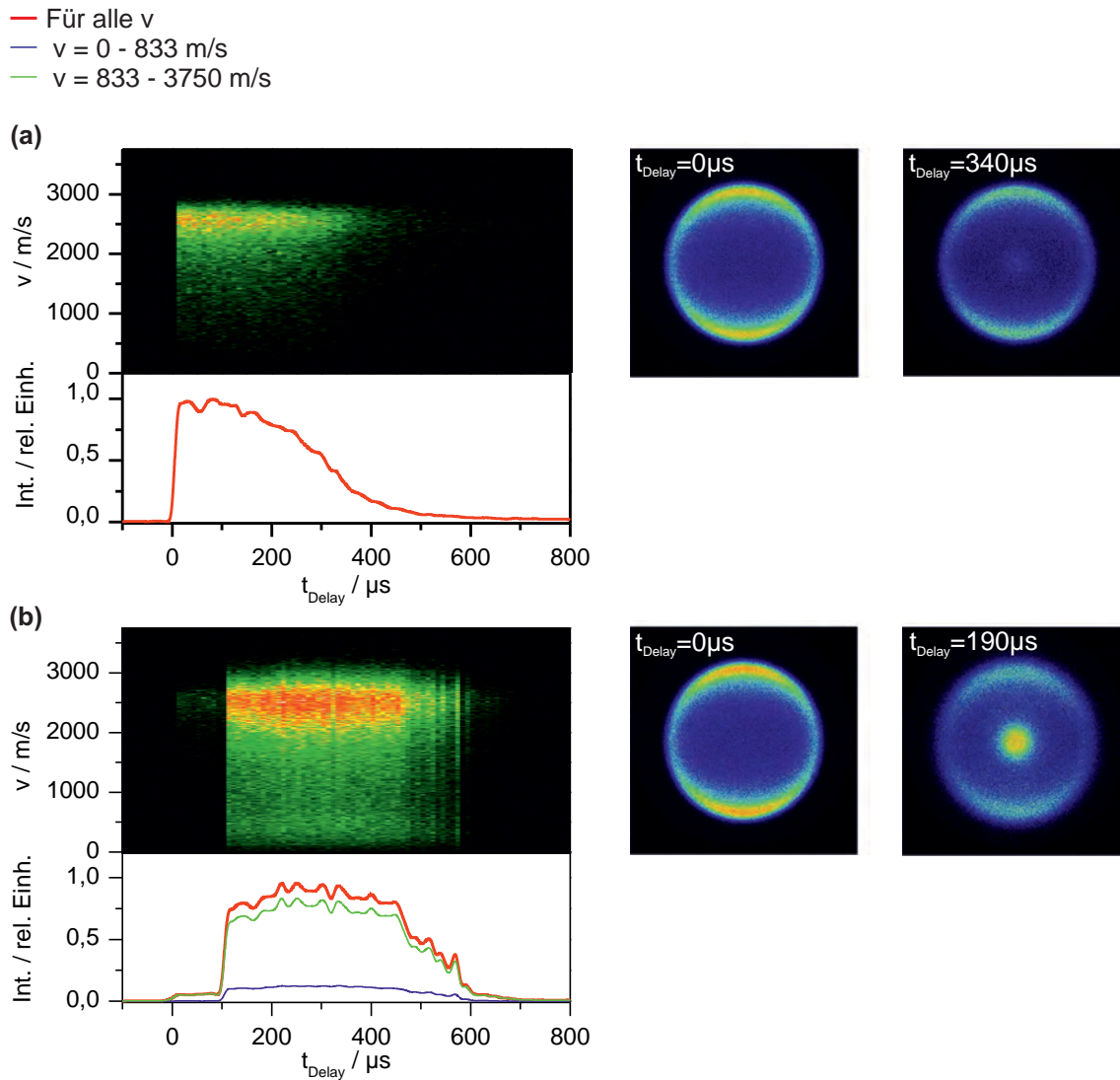
Wie in Abschnitt 11.1.2 angesprochen, kommt es bei Photolyse von TBN im Bereich von 220 bis 250 nm zur Ausbildung einer bimodalen Rotationsverteilung mit einem der Maxima bei kleinen Rotationsquantenzahlen, für die ein linearer Übergangszustand postuliert wurde [232]. Andererseits konnten Kades et al. bei Anregung im  $S_1$  zeigen, dass es bei Experimenten im Überschall-Düsenstrahl zur Bildung größerer  $[\text{TBN}]_n$  Van-der-Waal-Cluster mit  $n \approx 50$  kommt [222, 224]. Die Besetzung der Rotationszustände ist, bei Expansion eines Gemisches von Monomeren und Clustern, ebenfalls bimodal. Das zweite Maximum bei  $j'' \approx 14,5$  kann ausschließlich auf die Dissoziation von TBN-Clustern zurückgeführt werden [222, 224]. Ein ähnliches Verhalten der Rotationsverteilung wird bei Photolyse aus dem  $S_2$  beobachtet.

In einer Vorgängerarbeit [8] kam dieser Verteilung und ihren Auswirkungen auf die Imaging Experimente im  $S_2$  bereits besondere Aufmerksamkeit zu. Anhand detaillierter, aber nur stichpunktartiger Untersuchungen, ohne Kontrolle wichtiger Parameter wie zeitlicher Abstand zwischen Düsenöffnung und Laserpuls, konnte bereits vermutet werden, dass es sich bei der zweiten Verteilung um Dissoziation von TBN-Clustern handelt.

Falls Cluster die Ursache sind, wäre es erstrebenswert reproduzierbare Bedingungen zu finden, unter denen eine Aggregat-Bildung ausgeschlossen werden kann. Diese sollten sich aber nicht negativ auf die untersuchte Photodissoziationsdynamik der Monomere auswirken.

#### 11.3.1.1 Experimentelle Befunde

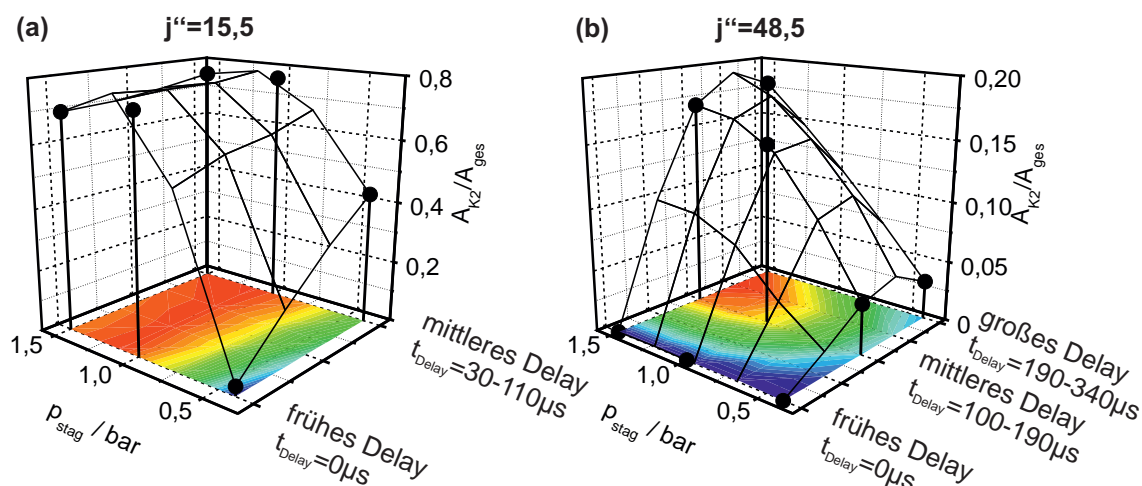
Zur Untersuchung der Cluster-Hypothese werden VMI und 3D-Molekularstrahl-Zeit-Profil (MZ-Profil) Messungen von NO in unterschiedlichen Rotationszuständen vorgenommen. Abbildung 11.3 zeigt MZ-Profile von  $\text{NO}(v'' = 0, P_{12}, j'' = 48, 5)$  zu unterschiedlichen Stagnationsdrücken. Augenfällig sind die Veränderungen im Profil zu späteren Zeiten  $t_{\text{Delay}}$ . Es entwickelt sich ein zweiter Signalbeitrag (Komponente 2) bei kleinerer Geschwindigkeit ( $v \approx 280 \text{ m s}^{-1}$ ) und mit geringerer Anisotropie  $\beta \approx 0$ , dessen relative Intensität bezüglich des Gesamtsignals mit steigender Zeitdifferenz  $t_{\text{Delay}}$



**Abb. 11.3:** Molekularstrahl-Zeit-Profil und Ion-Images von  $\text{NO}(j'' = 48, 5)$  aus der Photolyse bei  $224,902 \text{ nm}$ : Für größere zeitliche Abstände  $t_{\text{Delay}}$  zw. Düsenöffnung und Laserpuls tritt ein zusätzlicher Signalbeitrag mit kleinerer Geschwindigkeit ( $v \approx 280 \text{ m s}^{-1}$ ) auf. (a)  $p_{\text{stag}} = 400 \text{ mbar}$ . Erst bei sehr großen  $t_{\text{Delay}}$  lässt sich eine zweite Komponente registrieren. (b)  $p_{\text{stag}} = 1500 \text{ mbar}$ . Das zusätzliche Signal erscheint früher und mit höherer Intensität (blaue Kurve).

zwischen Öffnung der Düse und Laserpuls ansteigt. Dieses Verhalten ist auch bei den zugehörigen Ion-Images (s. Abb.11.3) zu beobachten.

Ein ähnliches Verhalten kann bei steigendem Stagnationsdruck beobachtet werden. Für

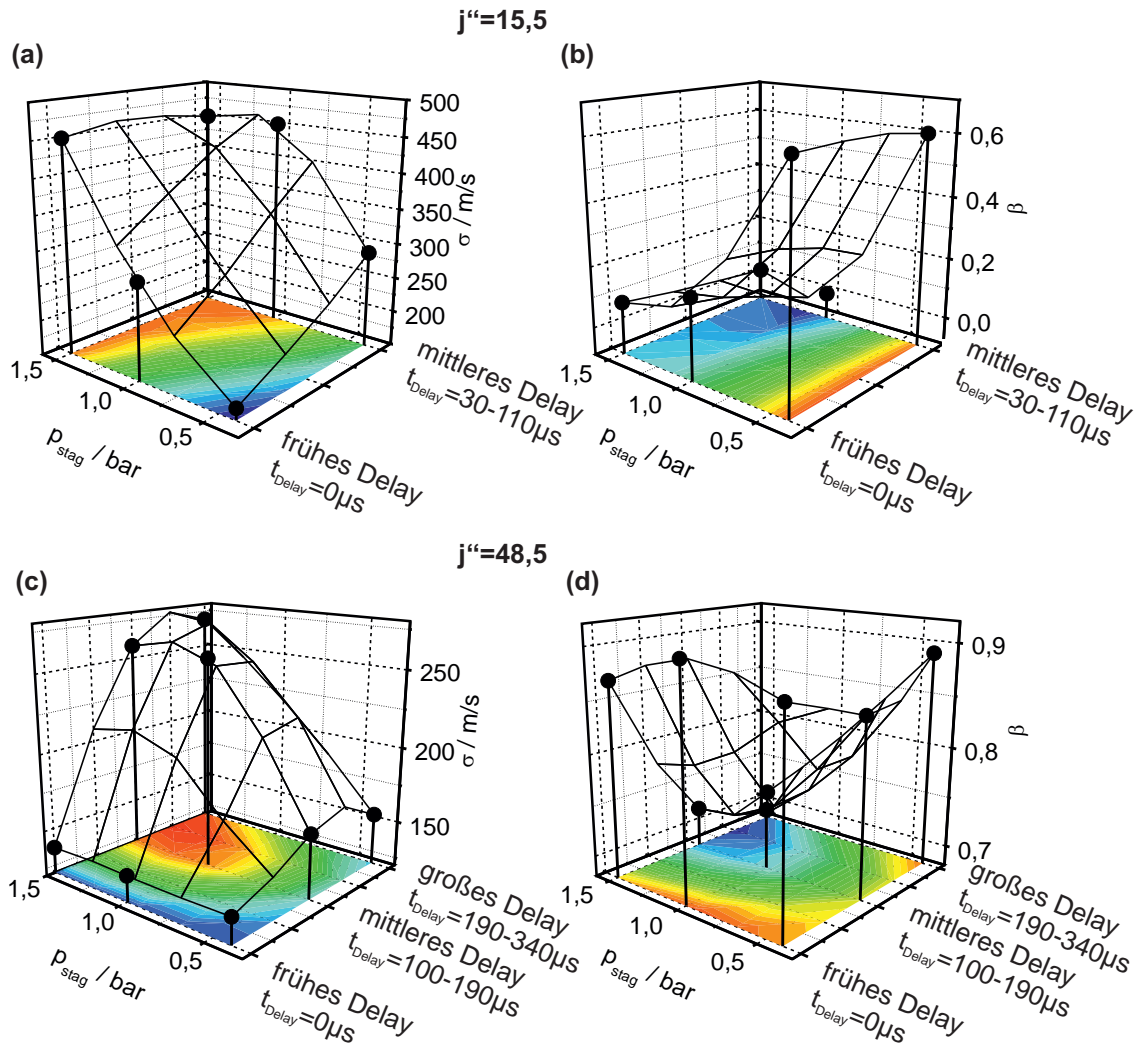


**Abb. 11.4:** Darstellung des Zusammenhangs zwischen Stagnationsdruck  $p_{stag}$ , Delay-Zeit  $t_{Delay}$  und dem zugehörigen NO-Signalanteil  $A_{K2}/A_{ges}$  der zweiten Komponente für zwei verschiedene Rotationsquantenzahlen. Um die verschiedenen Stagnationsdrücke vergleichen zu können, sind die Delay-Zeiten zu Bereichen zusammengefasst. Der Beitrag zu niedrigen  $j''$  (a) ist dabei stets größer als bei hohen (b). Die schwarzen Punkte stellen Messdaten, die Farbprojektion und Gitternetzlinie den tendenziellen Verlauf dar (blau: geringer, rot: hoher Anteil). Es lassen sich stets Bedingungen finden, bei denen  $A_{K2}/A_{ges} = 0$  gilt.

angeglichene Delayzeiten<sup>1</sup> wird mit steigendem Druck eine Zunahme der zweiten Komponente beobachtet. Abbildung 11.4 und Tabelle A.14 fasst diese Entwicklung für zwei unterschiedliche NO-Rotationszustände zusammen. Eine wichtige Erkenntnis für alle weiteren Messungen ist, dass reproduzierbare und verlässliche experimentelle Bedingungen gefunden werden können, bei denen ein Beitrag von Komponente 2 vollständig vermieden werden kann (Optimum:  $p_{stag} = 400$  mbar, Laserpuls in der Molekularstrahl-Front).

Der Einfluss von Druck und Delayzeit auf die Entwicklung der Anisotropie sowie die Breite der Geschwindigkeitsverteilung des Hauptsignals (Komponente 1,

<sup>1</sup>Durch eine Variation von  $p_{stag}$  kommt es zu einer Änderung des zeitlichen Zusammenhangs bzgl. Düsenöffnung und Molekularstrahlfront (s. Kap. 8.1). Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, muss das Delay zwischen Düsenöffnungs- und Laserpuls so angeglichen werden, dass die Photolyse immer in der Front des Molekularstrahls stattfindet.



**Abb. 11.5:** Entwicklung der Breite  $\sigma$  der Geschwindigkeitsverteilung und der Anisotropie  $\beta$  für verschiedene Rotationszustände. Die betrachteten NO-Fragmente stammen aus der Photolyse von TBN-Monomeren. Die schwarzen Punkte stellen Messdaten, die Farbprojektion und Gitternetzlinie den tendenziellen Verlauf dar (blau: geringer, rot: hoher Anteil).

$v \approx 2660 \text{ m s}^{-1}$ ) sind in Abbildung 11.5 beziehungsweise Tabelle A.14 skizziert. Es ist festzustellen, dass zu späteren Zeiten und steigendem Druck, eine Verbreiterung der Geschwindigkeitsverteilung um bis zu  $\approx 172\%$  zu verzeichnen ist. Für Experimente in der Molekularstrahlfront ( $t_{\text{Delay}} = 0 \mu\text{s}$ ) bleiben die Breiten konstant. Ähnlich verhält sich die Anisotropie. Für Experimente außerhalb der Teilchenfront nimmt der Wert für den Anisotropieparameter  $\beta$  bis zur vollständigen Isotropie ab.



Im Folgenden soll geklärt werden, welche Rückschlüsse aus den gewonnenen Daten hinsichtlich der Dissoziation von TBN gezogen werden können.

### 11.3.1.2 Diskussion

Die experimentellen Ergebnisse des letzten Abschnitts untermauern die Hypothese, dass es sich bei der zweiten Komponente nicht um einen zweiten Zerfallskanal über einen linearen CONO-Zwischenzustand [232] handelt, sondern um die bereits bei der Dissoziation im  $S_1$  beschriebenen Van-der-Waals-Cluster [222, 224].

Ein weiterer Monomeren-Zerfallskanal darf nicht vom Delay, das heißt, vom Ort im Molekularstrahl abhängen an dem Experimente durchgeführt werden. Die zeitliche Verzögerung, das heißt, die niedrigere Geschwindigkeit der Ausgangsmoleküle im Teilchenstrahl, können einfacher mit dem für Aggregate höherer Masse typischen velocity-slip erklärt werden (s. Kap. 3.2.2). Kades et al. konnten für die Photolyse in der ersten Absorptionsbande verlässlich zeigen, dass organische Nitrite zur Bildung von Van-der-Waals-Clustern neigen [222, 224]. Diese Cluster sollten wegen ihrer großen Masse ( $n \approx 50$ ) im Vergleich zu den Monomeren eine verringerte Geschwindigkeit aufweisen. Dies kann durch die Analyse der MZ-Profile eindeutig nachvollzogen werden (s. Abb. 11.3, der zusätzliche Signalbeitrag (Komponenten 2) resultiert von Ausgangsteilchen im hinteren (langsameren) Bereich des Molekularstrahls). Weiter kann man davon ausgehen, dass die Kühlungseffizienz im Molekularstrahl bei steigendem Expansionsdruck stetig wächst. Das bedeutet, dass auch die Effektivität der Clusterbildung ansteigt, da diese bei niedrigeren Temperaturen besser stabilisiert werden können. Abbildung 11.4 zeigt in eindeutiger Weise, dass der Anteil an Komponente 2 mit steigendem Expansionsdruck stetig ansteigt. Dies geschieht auf Kosten des schnelleren NO-Hauptsignals (Komponente 1), das demnach der Dissoziation von TBN-Monomeren zugewiesen wird, da bei gleichbleibender Gesamtintensität mehr Cluster gebildet und wegen besserer Kühlung stabilisiert werden können.

Ein eher schwächeres aber dennoch nicht außer Acht zu lassendes Indiz für die Bildung von Aggregaten ist die Tatsache, dass die NO-Fragmente aus der Dissoziation von Clustern bei niedrigen Rotationsquantenzahlen auftreten. Der Anteil des zusätzlichen

Signals steigt bei kleinen Rotationszuständen erheblich an ( $A_{K2}/A_{ges} \approx 80\%$ , s. Abb. 11.4(a)), während bei großen  $j$ , auch bei ungünstigen Bedingungen, der Beitrag eine untergeordnete Rolle spielt ( $A_{K2}/A_{ges} < 20\%$ , s. Abb. 11.4(b)). Geht man näherungsweise davon aus, dass sich der NO-Rotationszustand direkt auf die Drehimpulserhaltung zwischen NO und dem Rest R zurückführen lässt, ist der beim Bindungsbruch stattfindende Drehimpulsübertrag umso schwieriger, je größer die Masse des Co-Fragments R (d. h.,  $[TBN]_n - NO$ ) bzw. je größer der Stoßparameter der beiden Fragmente ist. Da nur ein begrenzter Energiebetrag  $E_{ex}$  in der Größenordnung von  $1 - 4 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , abzüglich Schwingungs- und Translationsenergie, zur Realisierung dieses Rotationszustandes zur Verfügung steht, reicht dies in der Regel nicht aus, um unter Berücksichtigung von Drehimpulserhaltung und der sehr großen Masse des Restes R ( $m(R) = n \cdot m(TBN) - m(NO)$ ,  $n \approx 50$ ) bzw. dem größerem Stoßparameter der Fragmente im Vergleich zur Monomerendissoziation hohe Rotationsniveaus in den Produkten zu besetzen.

Die sehr geringe Anisotropie und die niedrige Geschwindigkeit lassen sich durch Aggregatbildung wie folgt erklären. Nach der Anregung eines TBN-Moleküls im Cluster findet eine Energieumverteilung im Gesamtsystem und/oder eine Kühlung desselben durch „Abdampfen“ von Monomeren an der Oberfläche statt. Dies führt zu einer zusätzlichen Stabilisierung des angeregten Systems (d. h., höhere Lebensdauer). Anschließend kann die Abspaltung von NO unter Verlust der Anisotropie auf zwei Arten geschehen. Ist die Energieumverteilung im Cluster sehr effektiv, geht die Korrelation zwischen angeregtem und dissoziierendem Monomer verloren. Die für die Monomerendissoziation angenommene  $\vec{E}-\vec{\mu}-\vec{v}$ -Korrelation aus Kapitel 2.2.1 ist dann nicht mehr gültig. Befindet sich das zerfallende Monomer auf der Oberfläche des Clusters, dissoziiert es ohne örtliche Beziehung zum ursprünglich angeregten und die Anisotropie geht vollständig verloren. Findet der Zerfall im inneren des Ensembles statt, wird die Anisotropie durch Stöße des Fragments mit den übrigen Teilchen beim Verlassen des Clusters zusätzlich verringert. Eine zweite Möglichkeit besteht darin, dass durch die zusätzliche Stabilisierung des angeregten Zustandes die Lebensdauer sehr viel größer als eine Rotationsperiode des Gesamtsystems ist. Daraus folgt ebenfalls eine allgemeine Erniedrigung von  $\beta$ .

Für die erheblich kleinere Geschwindigkeit der NO-Fragmente kann unter den beiden angeführten Gesichtspunkten entweder die Energieumverteilung auf den gesamten Cluster oder deren Abtransport durch Abdampfen einzelner TBN-Moleküle verantwortlich sein.

Zusammenfassend lässt sich in Bezug auf die zweite auftretende Verteilung die Aussage treffen, dass diese *nicht* auf einen in einer früheren Arbeit postulierten weiteren Zerfallskanal über einen linearen CONO-Zwischenzustand [232] zurückzuführen ist. Vielmehr ist es wahrscheinlich, dass es in Analogie zu den im  $S_1$  beobachteten Clustern [222, 224], zu einer Aggregatbildung kommt, die zu einem zusätzlichen, langsameren und isotroperen Signal führt, dessen Beitrag jedoch durch die Wahl geeigneter Bedingungen (Experimente in der Molekularstrahl-Front, Stagnationsdruck, etc.; s. Abschnitt 11.2) vollständig eliminiert werden kann. Die dabei gemachten Aussagen stehen damit in vollem Einklang mit den in [8] getroffenen.

Wie die Wahl der experimentellen Bedingungen sich auf das Auftreten von Messartefakten beim NO-Nachweis auswirken, sei ein letzter Punkt und soll die Notwendigkeit einer ständigen Prüfung der Parameter verdeutlichen. Aus einer vorangegangenen Arbeit [6] ist bekannt, dass es bei Experimenten im hinteren Teil des Molekularstrahls zu unerwünschten Stößen zwischen den Fragment-Ionen und den Neutralteilchen kommen kann beziehungsweise dass die Kühlungseigenschaften im Molekularstrahl zusammenbrechen. Dies macht sich in einer Verbreiterung der Geschwindigkeitsverteilung und einem Verlust der Anisotropie bemerkbar. Eben diese Phänomene lassen sich auch für die NO Verteilung aus der Dissoziation von TBN-Monomeren nachweisen (s. Abb 11.5). Im hinteren Teil des Molekularstrahls sowie bei höheren Expansionsdrücken ist die gerade für kleine Rotationsniveaus (s. Abb 11.5 (a) & (b)) teils drastische Verschlechterung zu erkennen. Auch hier ist es allerdings möglich, experimentelle Parameter zu bestimmen (s. Abschnitt 11.2) die artefakt- und clusterfreie Messungen erlauben.

### 11.3.2 Dissoziationsenergie von t-Butoxy

Wie schon für N-Nitrosopyrrolidine kann auch für t-Butylnitrit durch Anwendung von Gleichung 10.4 eine Obergrenze für die Dissoziationsenergie  $D_0^{max}$  errechnet werden.

Das t-Butoxy-Radikal wird bei Photolyse im  $S_1$  im elektronischen Grundzustand ( $^2E$ ) gebildet. Insgesamt gelten die gleichen Bedingungen und Annahmen wie sie auch im Fall des Nitrosamins getroffen wurden (s. Kap. 10.3.1). Die nach Analyse aller Geschwindigkeitsverteilungen ermittelte Obergrenze der Dissoziationsenergie liegt bei

$$D_0^{max} = 15400 \pm 600 \text{ cm}^{-1} \quad (11.3)$$

und ist damit um etwa 8 % höher als der von Batt et al. [219] angegebene Wert von  $14308 \pm 400 \text{ cm}^{-1}$ . Diese geringe Abweichung kann durch die Annahmen bei der Bestimmung von  $E_{kin,tot,max}$  (s. Gl. 10.4) bedingt sein. Dennoch steht  $D_0^{max}$  noch in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert.

In gleicher Weise kann auch für die bei der Photolyse aus  $S_2$  aufgenommenen Images vorgegangen werden. Die Berechnung der Dissoziationsenergie sollte zum gleichen Ergebnis wie im  $S_1$  führen. Die Analyse der Ion-Images sowie der 3D-REMPI-Spektren ergibt jedoch mit  $22800 \pm 2810 \text{ cm}^{-1}$  einen um rund  $7400 \text{ cm}^{-1}$  höheren Wert. Das heißt, die getroffene Annahme  $E_{int}(\text{tBuO}) = 0 \text{ cm}^{-1}$  (s. dazu Kap. 10.3.1) ist nicht korrekt. Die Bildung von elektronisch angeregten t-Butoxy-Fragmenten ( $^2A_1$ -Symmetrie,  $28400 \text{ cm}^{-1}$  (CASPT2/cc-pVDZ) [177]  $\gg 7400 \text{ cm}^{-1}$ ) kann ausgeschlossen werden, da nicht genügend Energie zur Verfügung steht. Die Ursache, dass das t-Butoxy-Fragment eine innere Energie von mindestens  $7400 \text{ cm}^{-1}$  besitzt, wird bei der Diskussion der Dissoziationsdynamik erörtert.

### 11.3.3 Experimentelle Ergebnisse

In den folgenden Abschnitten werden die experimentellen Ergebnisse zusammengefasst und im Anschluss detailliert diskutiert. Soweit möglich, wird die Photolyse im  $S_1$ - beziehungsweise  $S_2$ -Zustand von t-Butylnitrit separat betrachtet.

#### 11.3.3.1 Photolyse im $S_1$

Für die Studien zum photochemischen Zerfall von TBN nach Anregung in die erste Absorptionsbande, stehen eine Reihe experimenteller Methoden zur Verfügung deren Kombination es ermöglicht, einen weitgreifenden Überblick zu erhalten.

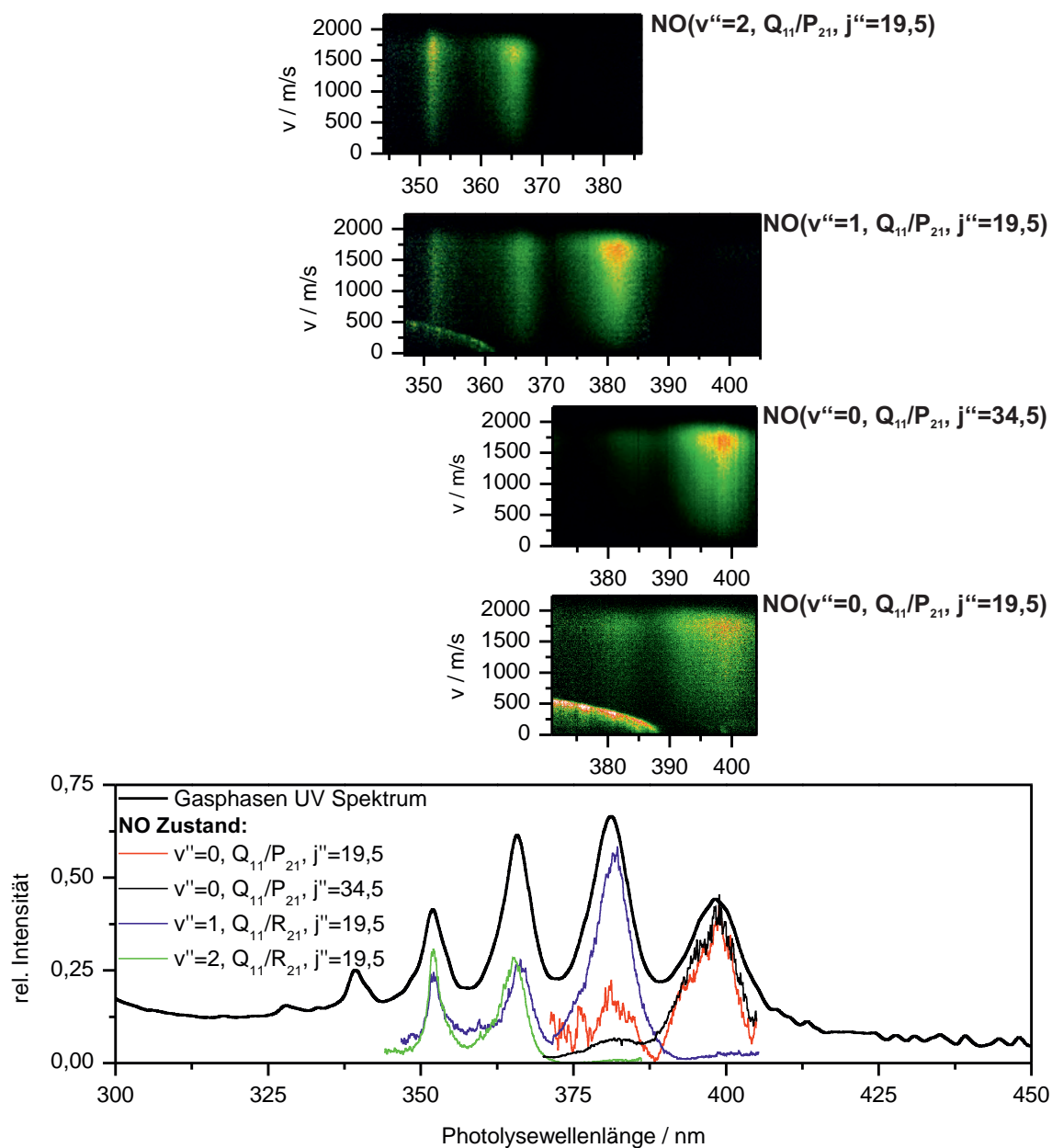
### Gasphasen- und 3D-Produktausbeute-Spektren

Zur Untersuchung der Photodissoziationsdynamik von t-Butylnitrit im  $S_1$ -Zustand werden Produktausbeute-Spektren einzelner rovibronischer NO-Fragmente aufgenommen, um einen ersten Einblick in den Zerfallsprozess zu erhalten. Abbildung 11.6 zeigt die mit Hilfe von 3D-REMPI Technik erhaltenen Bilder und deren integrale Spektren, die als partielle Absorptionsspektren angesehen werden können [1]. Betrachtet man zunächst ausschließlich die integrale Darstellung, erkennt man, dass durch die Summe aller partiellen Spektren das Gasphasen-Spektrum rekonstruiert werden kann. Unter Bezugnahme der 3D-Aufnahmen fällt jedoch auf, dass unter bestimmten Bedingungen (s. Abb. 11.6:  $\text{NO}(v'' = 0, Q_{11}/P_{21}, j'' = 19, 5)$  und  $\text{NO}(v'' = 1, Q_{11}/P_{21}, j'' = 19, 5)$ ), die im Folgenden noch detailliert besprochen werden, zusätzliche Signalbeiträge mit niedriger Geschwindigkeit auftreten können, die sich in ihrem Bildungsmechanismus deutlich unterscheiden.

Die in allen Spektren auftretende Komponente mit höherer Geschwindigkeit zeigt, dass das angeregte  $k$ -Niveau mit der Intensitätsverteilung der Produktausbeute-Spektren korreliert ist. So gilt, dass für einen festen NO-Schwingungszustand  $v''$  die Intensität im Bereich  $k = v''$  am größten ist und mit höherem  $k$  stark abnimmt. Dieses Verhalten ist nicht verwunderlich, da wie bereits früher festgestellt, die Progression im Gasphasen-Spektrum der NO-Streckschwingung zugeordnet werden kann [218], was hiermit wiederum bestätigt ist. Blendet man den zusätzlichen, langsameren Signalbeitrag aus, so lässt sich durch einen Fit der partiellen Absorptionsspektren mit Lorentz-Funktionen die Lebensdauer  $\tau$  (s. Gl. 10.6-10.8) bestimmen. Das Gasphasen Absorptionsspektrum kann ebenfalls durch einen Fit mit Lorentz-Funktionen beschrieben werden. Zusätzlich wird aber durch eine Gauß-Funktion (die den  $S_2$ -Peak beschreibt) der schiefen Grundlinie Rechnung getragen (s. Abb. 11.7). Unter Berücksichtigung aller Daten ergibt sich für das bei Raumtemperatur gemessene Gasphasen-Spektrum beziehungsweise für die Produktausbeute-Spektren eine mittlere Lebensdauer von:

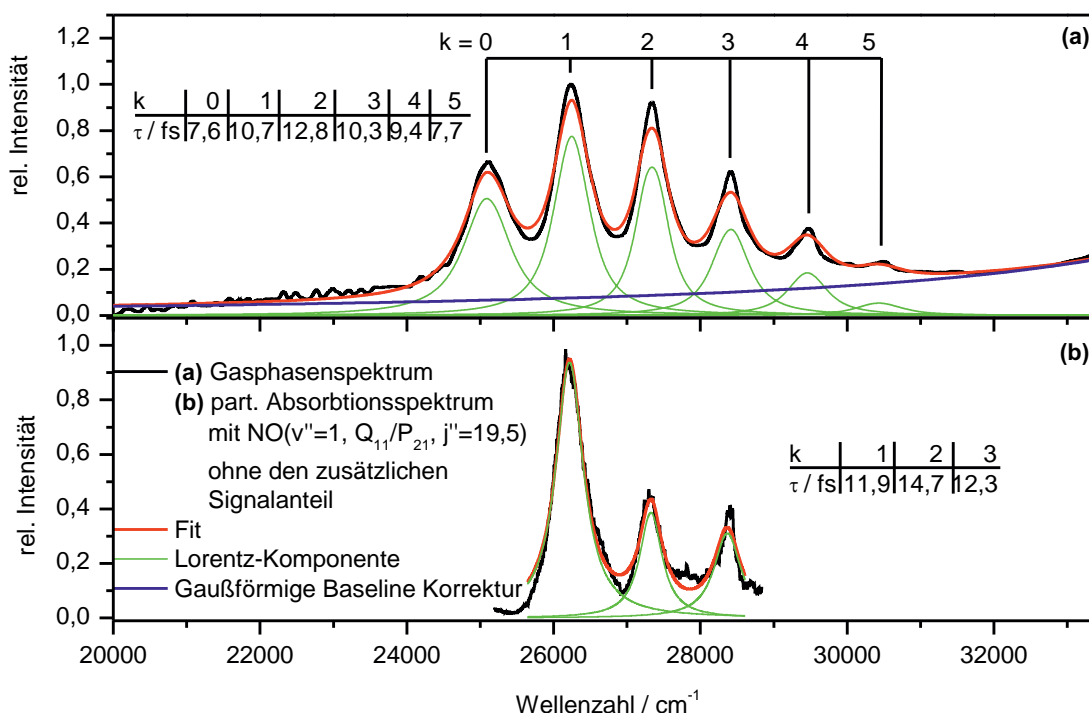
$$\bar{\tau}_{\text{Gasphase}} = 10 \pm 2 \text{ fs} \quad (11.4)$$

$$\bar{\tau}_{\text{Düsenstrahl}} = 14 \pm 4 \text{ fs} \quad (11.5)$$



**Abb. 11.6:** 3D- und integrale NO-Produktausbeute-Spektren. Das Gasphasen-UV-Spektrum lässt sich durch die partiellen Spektren rekonstruieren. Einige 3D-Spektren zeigen einen zusätzlichen Signalbeitrag bei kleinen  $v$ .

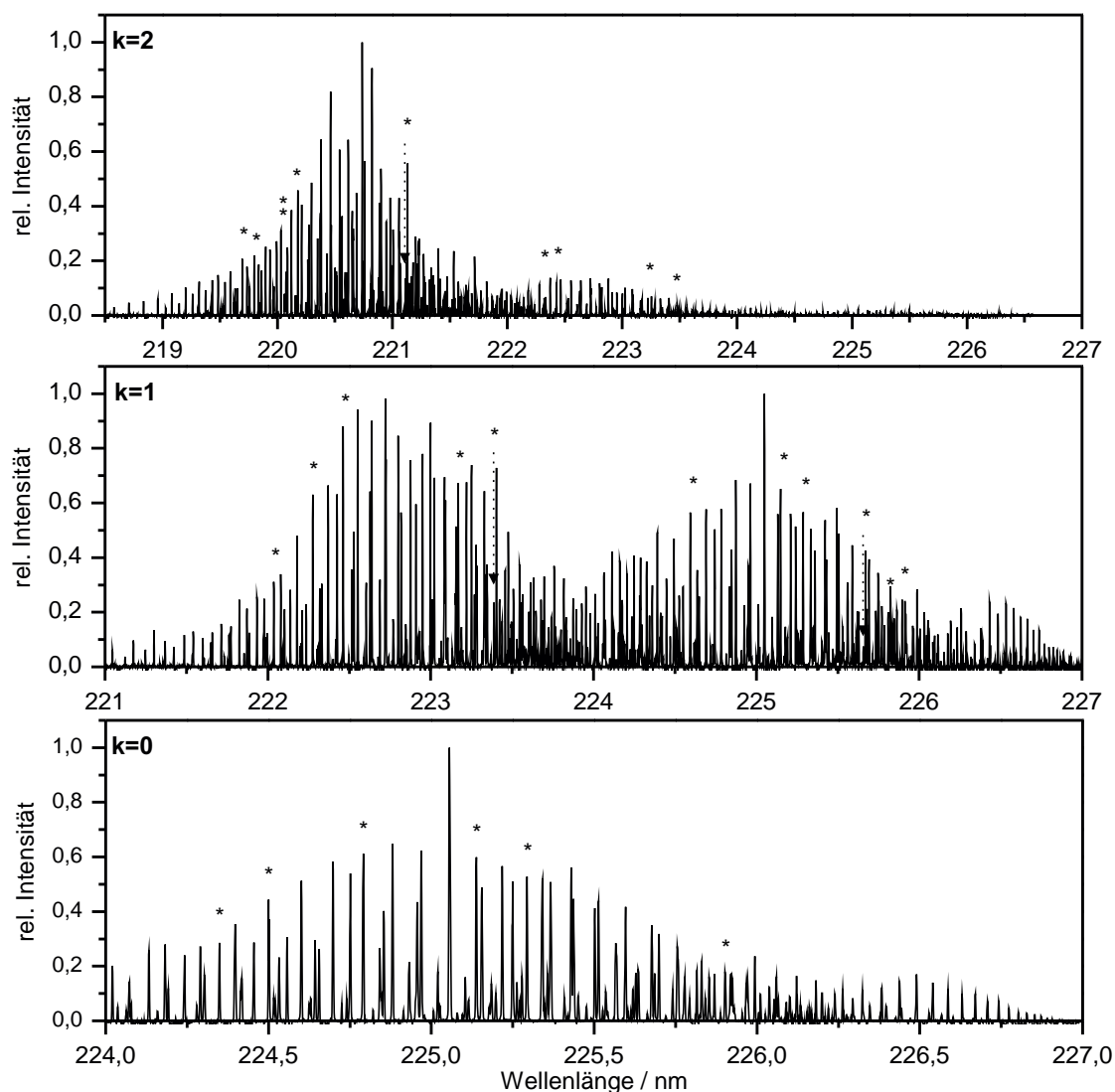
Diese stimmen innerhalb ihrer Fehlergrenzen überein.



**Abb. 11.7:** Fit von (a) Gasphasen- und dem partiellen Absorptionsspektrum (b) mit  $\text{NO}(v'' = 1, Q_{11}/P_{21}, j'' = 19, 5)$  (ohne zusätzlichen Signalbeitrag). Die Lebensdauer  $\tau$  der einzelnen  $k$ -Niveaus wird aus den Breiten der Lorentzkurven (grün) errechnet. Die schiefe Grundline in der Gasphase wird durch eine den  $S_2$ -Peak beschreibende Gaußkurve korrigiert ( $\bar{\nu}_c = 45931 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sigma = 4175 \text{ cm}^{-1}$ ).

### VMI & 3D-REMPI-Spektren

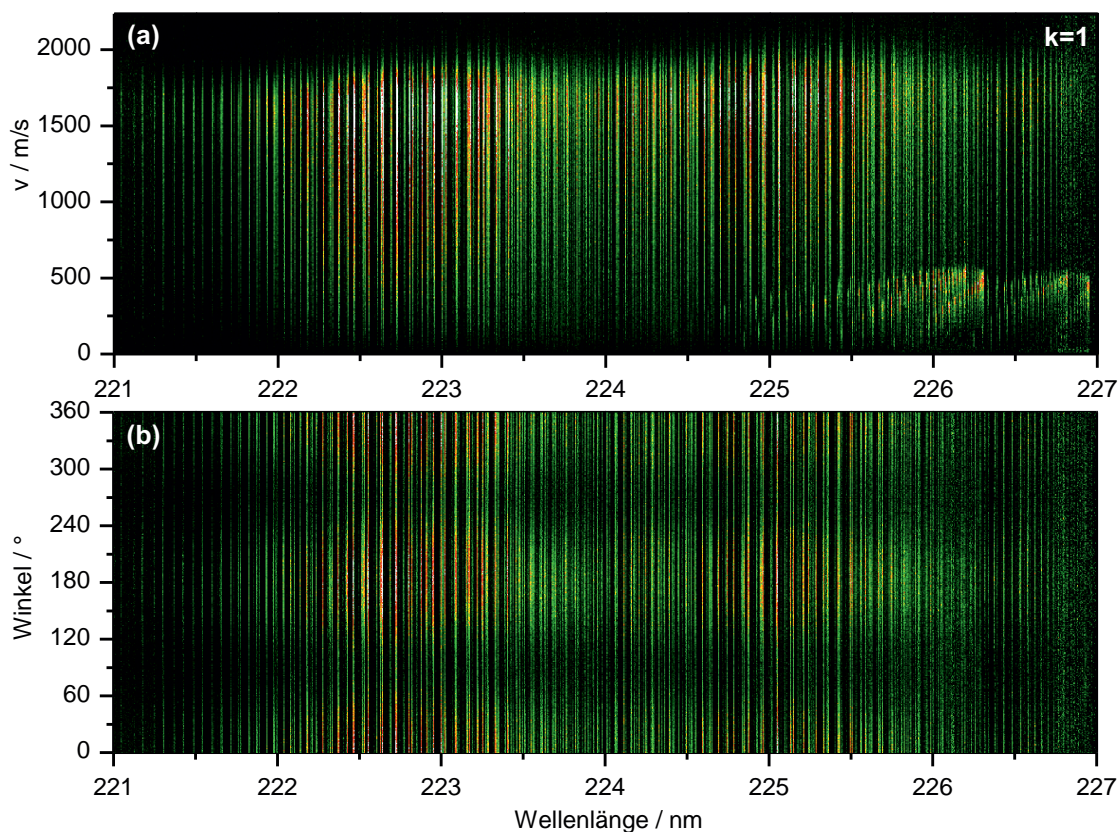
Zur eingehenden Untersuchung der Dissoziationsdynamik von TBN (Monomeren) in der ersten Absorptionsbande werden für die ersten drei  $k$ -Zustände (s. Abb. 11.2) eine Reihe von 3D-REMPI-Spektren und Velocity-Map Ion-Images aufgenommen und analysiert. Abbildung 11.8 zeigt die aus den 3D-REMPIs erhaltenen 2D-Spektren der NO-Fragmente für alle  $k$ -Zustände von TBN. Auf den mit einem Sternchen gekennzeichneten Übergängen wurden zusätzlich Ion-Images aufgezeichnet. Exemplarisch für die zugehörigen 3D-Spektren sind in Abbildung 11.9 das  $r$ - und  $\alpha$ - $\lambda$ -Map für den Zustand mit  $k = 1$  dargestellt (die korrespondierenden Ion-Maps für  $k = 0$  bzw. 1 finden sich im Anhang unter den Abb. A.14 & A.15). Hierbei zeigt sich einer der großen Vorteile dieser Methode. Wie in der geschwindigkeitsaufgelösten Verteilung ersichtlich



**Abb. 11.8:** Aus den 3D-REMPI durch Geschwindigkeits- bzw. Winkelintegration erhaltenen REMPI-Spektren von NO für die verschiedenen angeregten  $k$ -Niveaus von TBN. Es werden nur NO-Fragmente produziert, deren maximaler Schwingungszustand  $v'' = k$  ist. An den mit Sternchen markierten Übergängen wurden zusätzlich Ion-Images aufgenommen.

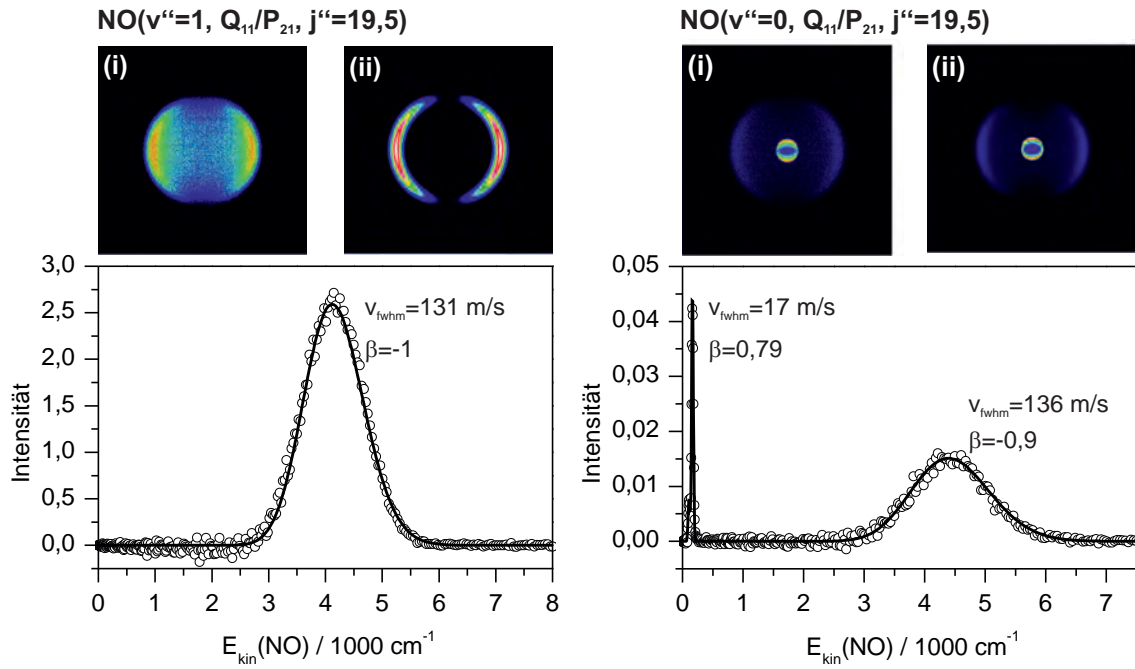
ist, existieren zwei Sorten von NO-Fragmenten mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Die schnelleren Teilchen (im Folgendem mit Kanal I bezeichnet) heben sich von ihren langsameren Verwandten (Kanal II) in mehrerlei Hinsicht ab. So gehorchen alle NO(Kanal II)-Fragmente der Regel  $v''_{max}(\text{NO}) = k - 1$ . Das bedeutet, dass der maximal zu beobachtende Schwingungszustand um eins kleiner ist, als das im t-Butylnitrit





**Abb. 11.9:** Ion-Maps von NO aus der Photolyse von TBN. Die Photolyseenergie entspricht dem Maximum des  $k = 1$  Peaks im UV Spektrum. (a)  $r$ - $\lambda$ -Map. Man erkennt zwei Signalbeiträge: Kanal I (große  $v$ ) und Kanal II (kleine  $v$  im Bereich von 224,5 – 227 nm). (b) Korrespondierendes  $\alpha$ - $\lambda$ -Map. Das intensivere Kanal I Signal besitzt, ersichtlich aus dem Intensitätsmuster, durchgehend negative Anisotropieparameter (vgl. Abb. 3.7 (c)).

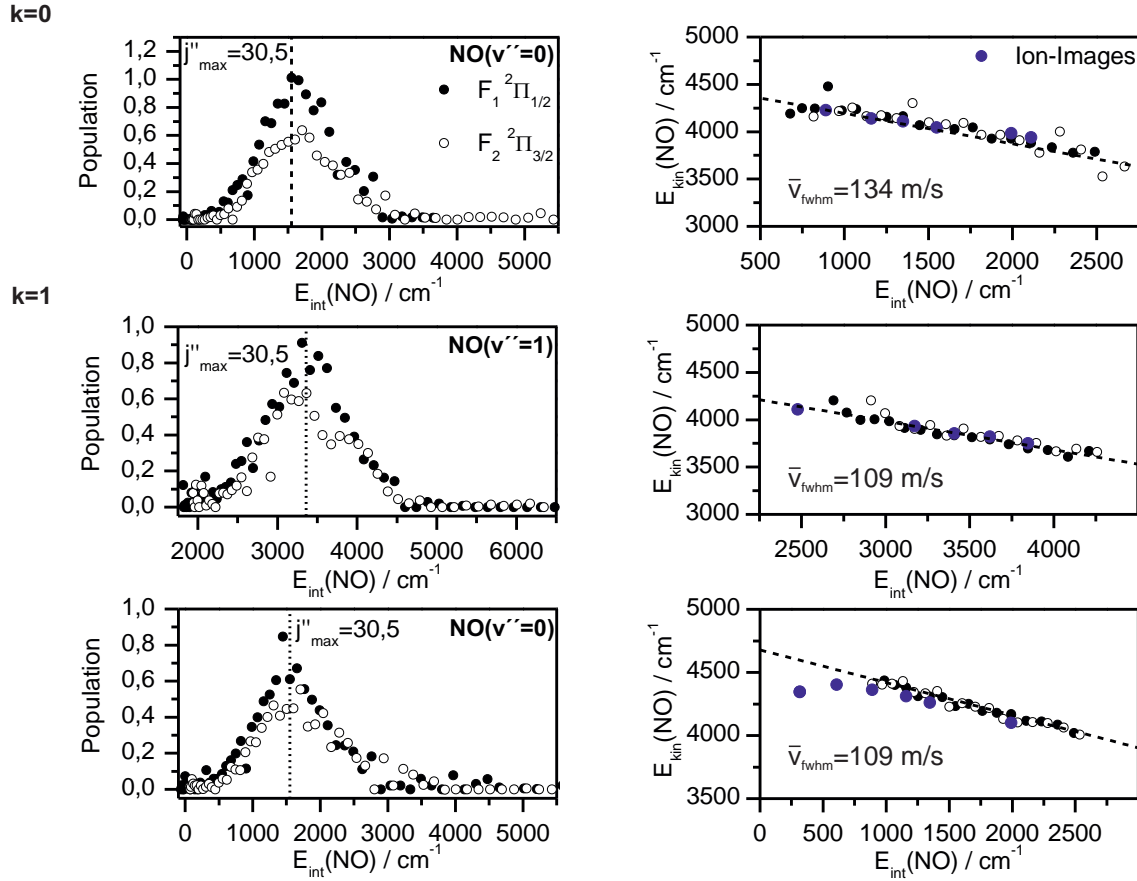
ursprünglich angeregte  $k$ -Niveau. Bei Anregung in  $k = 0$ -Zustand kann dieser Beitrag dementsprechend nicht mehr nachgewiesen werden (s. Abb. A.14). Ein weiterer bedeutender Unterschied wird bei der Betrachtung der Anisotropien der jeweiligen Komponenten sichtbar. Abbildung 11.10 zeigt zwei typische Ion-Images der Photolyse von TBN bei 381 nm in unterschiedlichen rovibronischen Zuständen. Während sich die schnelleren Kanal I Fragmente alle durch einen hohen negativen Anisotropieparameter von  $\beta \approx -1$  (typisch für den  $n\pi^*$ -Übergang) und ähnliche Breiten in der Geschwindigkeitsverteilung ( $\bar{v}_{fwhm} = 121 \pm 12 \text{ m s}^{-1}$ ) auszeichnen, zeigen die Vertre-



**Abb. 11.10:** (i) Hintergrundkorrigierte Velocity-Map Ion-Images von NO in verschiedenen rovibronischen Zuständen bei einer Photolysewellenlänge von 381 nm. (ii) Zeigt den Schnitt durch die 3D-Fragmentverteilung. Während in beiden Bildern ein Beitrag mit negativer Anisotropie ( $\beta \approx -1$ ) und ähnlicher Halbwertsbreite in den kinetischen Energieverteilungen beobachtet werden kann, zeigt das Bild mit  $\text{NO}(v''=0, Q_{11}/P_{21}, j''=19,5)$  einen zweiten Beitrag mit kleinerer kinetischer Energie und positivem  $\beta$ .

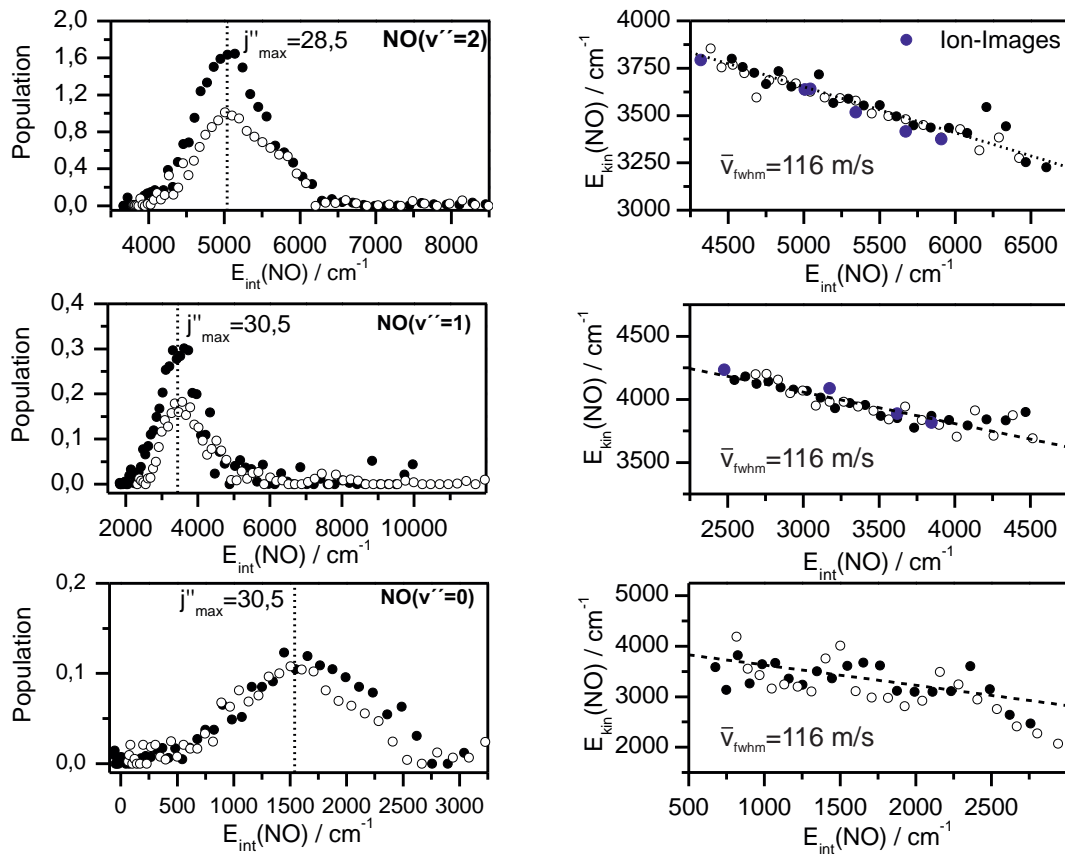
ter aus dem zweiten Zerfallskanal eine positive Anisotropie und eine geringere Breite ( $\bar{v}_{fwhm} = 19 \pm 4 \text{ m s}^{-1}$ ). Dies ist für Kanal II nur möglich, wenn der in TBN angeregte Übergang parallel und unter Erhalt der Symmetrie erfolgt. Da der  $S_1$  durch die Darstellung A'' gekennzeichnet ist, der  $S_0$  aber A'-Symmetrie besitzt, muss ein weiterer Zustand oder NO-Bildungsprozess in die Dissoziation involviert sein. Für die weitere Betrachtung der Photolyse in der ersten Absorptionsbande findet im Folgenden eine Trennung zwischen den eindeutig dem  $S_1$  zuordbaren Fragmenten (Kanal I) und dem zusätzlichen Signalbeitrag aus Kanal II statt.

**Kanal I** Die eingehende Analyse der  $r$ - $\lambda$  Maps für Kanal I ist in den Abbildungen 11.11 und 11.12 dargestellt. Sie zeigt die NO-Rotationsverteilung in den einzel-



**Abb. 11.11:** Verteilung der inneren (links) bzw. mittlere kinetische Energie für die aus dem  $r$ - $\lambda$ -Map extrahierten NO-Schwingungsniveaus für die ersten beiden untersuchten  $k$ -Zustände. Die entsprechenden Spin-Bahn-Zustände sind durch schwarze volle ( $F_1 \ 2\Pi_{1/2}$ ) bzw. offene ( $F_2 \ 2\Pi_{3/2}$ ) Kreise gekennzeichnet. Blaue Kreise repräsentieren die aus den Ion-Images gewonnenen kinetischen Energien von NO. Die mittlere Halbwertsbreite der Geschwindigkeitsverteilungen ist durch  $\bar{v}_{fwhm}$  angegeben.

nen Schwingungszuständen der NO-Fragmente sowie deren kinetische Energie. Dabei zeigt sich, dass die monomodale Verteilung, unabhängig vom ursprünglich angeregten  $k$ -Zustand ein Maximum bei  $j''_{max} \approx 30,5$  aufweist. Die Verteilung auf die beiden möglichen Spin-Bahn-Zustände zeigt eine leichte Tendenz in Richtung des energetisch günstiger liegenden  $F_1 \ 2\Pi_{1/2}$ -Zustands. Diese liegt zwischen  $F_1/F_2 = 1,97$  und 1, wobei der letztere Wert eher auf Unzulänglichkeiten in der Analyse, auf Grund der sehr geringen Intensität, zurückzuführen ist. Die Verteilung auf die möglichen NO-

$k=2$ 

**Abb. 11.12:** Fortsetzung der Verteilung der inneren- (links) bzw. mittlere kinetische Energie für das aus dem  $r$ - $\lambda$ -Map extrahierten NO-Schwingungsniveau  $k = 2$ . Die entsprechenden Spin-Bahn-Zustände sind durch schwarze volle ( $F_1 \ ^2\Pi_{1/2}$ ) bzw. offene ( $F_2 \ ^2\Pi_{3/2}$ ) Kreise gekennzeichnet. Blaue Kreise repräsentieren die aus den Ion-Images gewonnenen kinetischen Energien von NO. Die mittlere Halbwertsbreite der Geschwindigkeitsverteilungen ist durch  $\bar{v}_{\text{fwhm}}$  angegeben.

Schwingungsniveaus zeigt hingegen eine starke Abhängigkeit vom angeregten  $k$ -Niveau. Für  $k = 0$  werden 100 % der NO-Fragmente im Schwingungsgrundzustand gebildet. Erhöht man die Anregungsenergie (d. h.,  $k = 1, 2$ ), sind auch höhere NO-Schwingungszustände besetzt. Es entstehen aber bevorzugt NO-Fragmente mit  $v'' = k$ . Der Anteil mit  $v'' = k$  am Gesamtsignal nimmt von  $k = 1$  nach  $k = 2$  von 54 % auf knapp 80 % der Gesamtintensität zu. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 11.1 zusammengefasst.

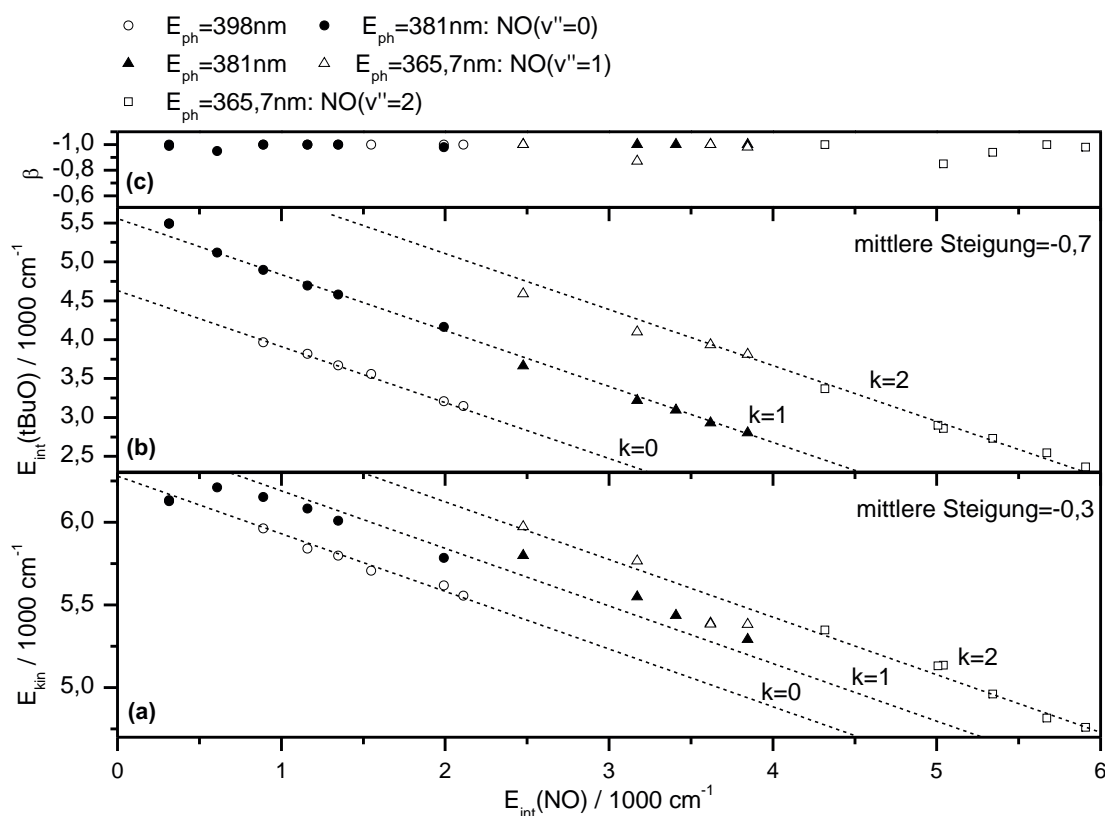
Aus der Analyse der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}(\text{NO})$  die sowohl aus den REMPI-

TBN		NO(v'',v')		
		(2, 2)	(1, 1)	(0, 0)
<b>k = 0</b>	<b>F<sub>1</sub><sup>2</sup>Π<sub>1/2</sub></b>	-	-	0,61
	<b>F<sub>2</sub><sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub></b>	-	-	0,31
	<b>Σ</b>	-	-	<b>1</b>
<hr style="border-top: 1px dashed;"/>				
<b>k = 1</b>	<b>F<sub>1</sub><sup>2</sup>Π<sub>1/2</sub></b>	-	0,33	0,25
	<b>F<sub>2</sub><sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub></b>	-	0,21	0,21
	<b>Σ</b>	-	<b>0,54</b>	<b>0,46</b>
<hr style="border-top: 1px dashed;"/>				
<b>k = 2</b>	<b>F<sub>1</sub><sup>2</sup>Π<sub>1/2</sub></b>	0,46	0,11	0,02 <sup>a</sup>
	<b>F<sub>2</sub><sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub></b>	0,33	0,06	0,02 <sup>a</sup>
	<b>Σ</b>	<b>0,79</b>	<b>0,17</b>	<b>0,04</b>

**Tab. 11.1:** Übersicht über der Verteilung der NO-Produktzustände auf die möglichen Schwingungsniveaus und Spin-Bahn-Zustände. Es werden ausschließlich Kanal I Beiträge berücksichtigt. <sup>a</sup> Sehr geringe Gesamtintensität kann zu Unzulänglichkeiten beim Verhältnis der Spin-Bahn-Zustände führen.

Spektren als auch aus den Images erhalten werden kann (s. Abb. 11.11-11.13 bzw. Tab. A.15), ergibt sich eine monotone Abnahme mit steigender innerer Energie von NO, da ein immer größerer Anteil der zur Verfügung stehenden Exzessenergie zur Besetzung der rovibronischen Zustände benötigt wird. Mit steigender innerer Energie von NO wird dieser Energiebetrag zu etwa 30 % aus der gesamten kinetischen Energie der Fragmente gewonnen. Der überwiegende Anteil (70 %) wird durch die für die Besetzung innerer Freiheitsgrade des Gegenfragments (tBuO) zur Verfügung stehenden Energie  $E_{int}(\text{tBuO})$  kompensiert. Unabhängig von der eingestrahlten Photolysewellenlänge, teilt sich die Exzessenergie wie folgt auf:  $E_{kin} = 46\%$ ,  $E_{int}(\text{NO}) = 23\%$  und  $E_{int}(\text{tBuO}) = 31\%$ . Das bedeutet, dass der überwiegende Teil der Energie in Translation der Fragmente konvertiert wird.

Aus einer Analyse der  $\alpha$ - $\lambda$ -Maps und der Auswertung der Ion-Images lassen sich zudem Anisotropieparameter in Abhängigkeit des rovibronischen Zustandes ermitteln.

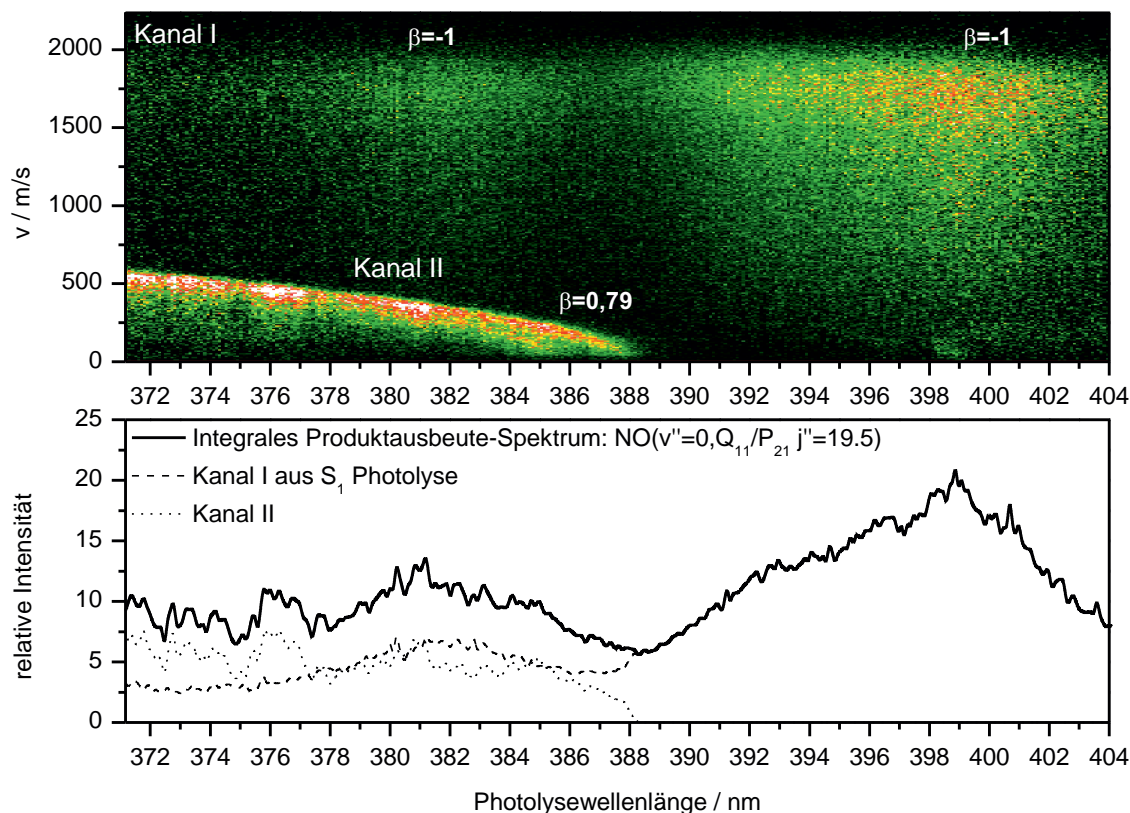


**Abb. 11.13:** Übersicht über die Ergebnisse für Kanal I, der aus der Photolyse im  $S_1$  stammenden Ion-Images für die drei unterschiedlichen Dissoziationswellenlängen. (a) Totale kinetische, (b) innere Energie des t-Butoxy Co-Fragments und (c) Entwicklung der Anisotropie.

Die exemplarische Auftragung für die Images in Abbildung 11.13 zeigt, dass über den gesamten Bereich konstant hohe Werte von  $\beta \approx -1$  erreicht werden.

**Kanal II** Bevor mit einer eingehenden Auswertung dieses Dissoziationspfades begonnen werden kann, muss geklärt werden, unter welchen Voraussetzungen dieser beschriftet wird. Dazu können die 3D-Produktausbeute-Spektren herangezogen werden. Abbildung 11.14 zeigt ein solches Spektrum für  $\text{NO}(v''=0, Q_{11}/P_{21}, j''=19,5)$ . Es ist erkennbar, dass Kanal II erst ab einer Photolysewellenlänge von 388,59 nm bevölkert wird. Daraus folgt, dass für den nachgewiesenen NO-Produktzustand an diesem Punkt für die Dissoziations- und inneren Energie des Gegenfragments  $E_S = 25126 \text{ cm}^{-1}$  zur Verfügung stehen. Für die Analyse der weiteren partiellen Absorptionsspektren er-





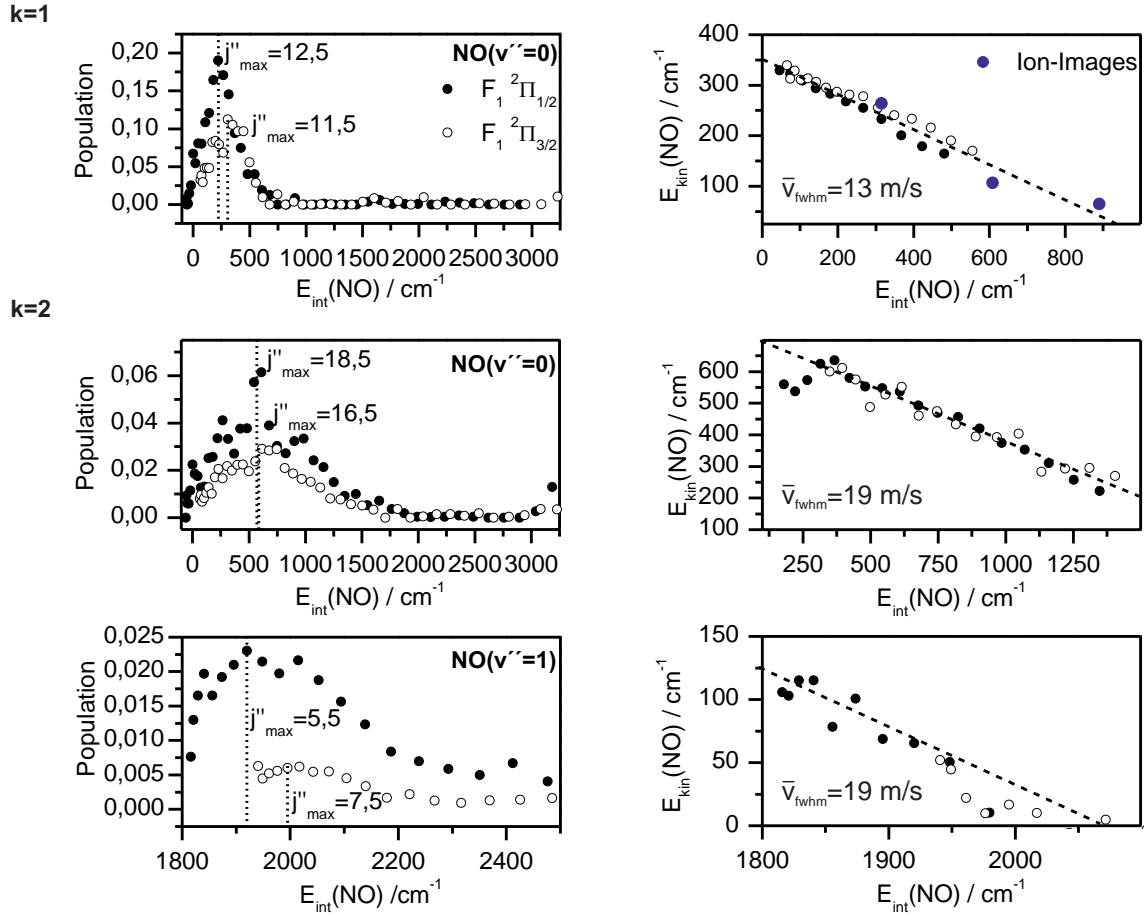
**Abb. 11.14:** Auf die Laserintensitäten von Photolyse und Ionisation normiertes 3D- und integrales Produktausbeute-Spektrum von NO( $v'' = 0, Q_{11}/P_{21}, j'' = 19,5$ ) aus der Photolyse von TBN. Für den gezeigten NO-Zustand können sowohl Kanal I als auch II beschriften werden. Für Kanal II existiert ein Schwellwert in der Photolysewellenlänge (388,59 nm).

geben sich nahezu identische Werte. Das bedeutet, dass unabhängig vom gebildeten NO-Produktzustand eine mittlere Schwellwertenergie  $\bar{E}_S$  von

$$\bar{E}_S = 25126,5 \pm 1 \text{ cm}^{-1} \quad (11.6)$$

für die Dissoziation und die Besetzung innerer Freiheitsgrade im Gegenfragment nötig ist. Diese Energie stimmt erstaunlich gut mit der Dissoziationsenergie von NO<sub>2</sub> überein ( $25128,57 \text{ cm}^{-1}$  [155]) und wirft erstmals die Frage auf, wie die detektierten NO-Fragmente gebildet werden.

Die Analyse der monomodalen Rotationsverteilungen auf die einzelnen NO-Schwingungsniveaus ergibt für den zweiten beobachteten Zerfalls-Kanal ein deutlich ande-



**Abb. 11.15:** Verteilung der inneren- (links) bzw. mittlere kinetische Energie für die aus dem  $r$ - $\lambda$ -Map extrahierten NO-Fragmente aus Kanal II. Die Anregungsenergien entsprechen den jeweiligen  $k$ -Zuständen im  $S_1$ . Die entsprechenden Spin-Bahn-Zustände sind durch schwarze volle ( $F_1 \ ^2\Pi_{1/2}$ ) bzw. offene ( $F_2 \ ^2\Pi_{3/2}$ ) Kreise gekennzeichnet. Blaue Kreise repräsentieren die aus den Ion-Images gewonnenen kinetischen Energien von NO. Die mittlere Halbwertsbreite der Geschwindigkeitsverteilungen ist durch  $\bar{v}_{fwhm}$  angegeben.

res Bild als für Kanal I (s. Abb. 11.15). Es gilt:  $v''_{max}(\text{NO}) = k - 1$ . Die Rotationsmaxima verschieben sich, verglichen mit Kanal I, zu niedrigeren Quantenzahlen ( $j''_{max} \approx 5,5 - 12,5$ ). Zusätzlich findet für höhere NO-Anregungszustände ( $v'' = 1$ ) eine Verschiebung des Maximums zu höheren Rotationszuständen statt. Gleichzeitig nimmt mit steigender Photolyseenergie die Breite der inneren Energieverteilung stark zu, was als Indiz für eine sich verändernde Zerfalldynamik gilt. Im Gegensatz zu Kanal



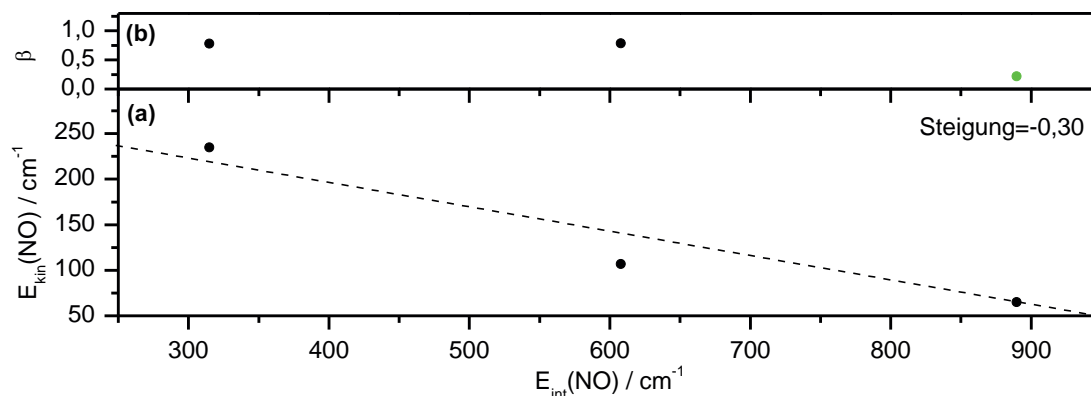
TBN	NO(v'',v')	
	(1, 1)	(0, 0)
$\mathbf{F}_1^2\Pi_{1/2}$	-	0,58
$\mathbf{k} = 1 \quad \mathbf{F}_2^2\Pi_{3/2}$	-	0,42
$\sum$	-	<b>1</b>
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>		
$\mathbf{F}_1^2\Pi_{1/2}$	0,18	0,47
$\mathbf{k} = 2 \quad \mathbf{F}_2^2\Pi_{3/2}$	0,04	0,31
$\sum$	<b>0,22</b>	<b>0,78</b>

**Tab. 11.2:** Übersicht über der Verteilung der NO-Produktzustände auf die möglichen Schwingungsniveaus und Spin-Bahn-Zustände in Kanal II.

I werden aber hauptsächlich NO-Fragmente im Schwingungsgrundzustand mit leichter Bevorzugung des  $\mathbf{F}_1^2\Pi_{1/2}$ -Zustands nachgewiesen, zusammengefasst in Tabelle 11.2. Die kinetischen Energien  $E_{kin}(\text{NO})$  aus den Ion-Images (s. Abb. 11.16 (a) und Tab. A.16) und den 3D-REMPIs (s. Abb. 11.15) steigen für gleiche rovibronische NO-Niveaus mit der Anregungsenergie, sinken aber mit höherer innerer Energie von NO stark ab. Da der Ursprung, das heißt, der dahinterstehende Zerfallsmechanismus des NO-Signals noch nicht eindeutig geklärt ist (d. h., das Gegenfragment ist zunächst unbekannt), wird an dieser Stelle keine Verteilung der Exzessenergie auf die inneren Freiheitsgrade der Fragmente beschrieben.

Die Entwicklung der Anisotropie kann für diesen Zerfallskanal nicht unter Verwendung der entsprechenden  $\alpha$ - $\lambda$ -Maps sondern ausschließlich aus Ion-Image Messungen gewonnen werden<sup>2</sup>. Abbildung 11.16 (b) skizziert die Anisotropie für steigende  $E_{int}(\text{NO})$  mit einem Durchschnittswert von  $\beta = 0,79$ . Da keine weiteren Werte angegeben werden können beziehungsweise für kleine Geschwindigkeiten der Winkelfehler zu großen Schwankungen führt, kann keine allgemeine Tendenz für  $\beta$  angegeben werden.

<sup>2</sup>Dies liegt an dem in Kapitel 6.2 angesprochenen Problem, dass bei der Auswertung sich überlagernde Verteilungen in den  $\alpha$ - $\lambda$ -Maps nicht aufgetrennt werden können.

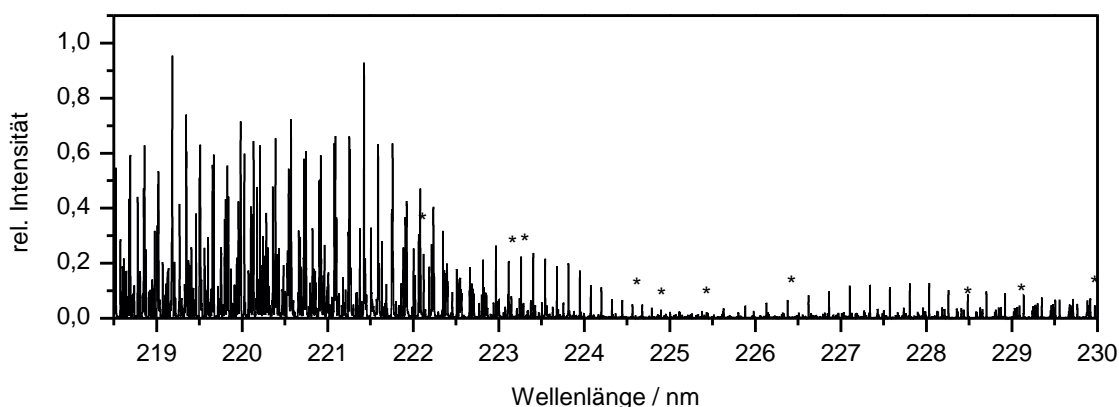


**Abb. 11.16:** Zusammenfassung der Ion-Images mit Beiträgen aus Kanal II. (a) Kinetische Energie der NO-Fragmente. (b) Verlauf der Anisotropieparameter  $\beta$  als Funktion der inneren Energie von NO. Der grün markierte Wert für die Anisotropie ist auf Grund der geringen Teilchengeschwindigkeit und dem damit verbundenen großen Winkelfehler nur bedingt vertrauenswürdig und wird weiter nicht berücksichtigt.

### 11.3.3.2 Photolyse im $S_2$

Betrachtet man das Absorptionsspektrum von t-Butylnitrit im Bereich des  $S_2$ -Zustands, findet sich keinerlei Struktur (s. Abb. 11.2). Auf Grund des spektralen Überlapps zwischen Photolyse- und Nachweisbereichs können die Experimente mit einem Lasersystem durchgeführt werden (s. Abschnitt 11.2).

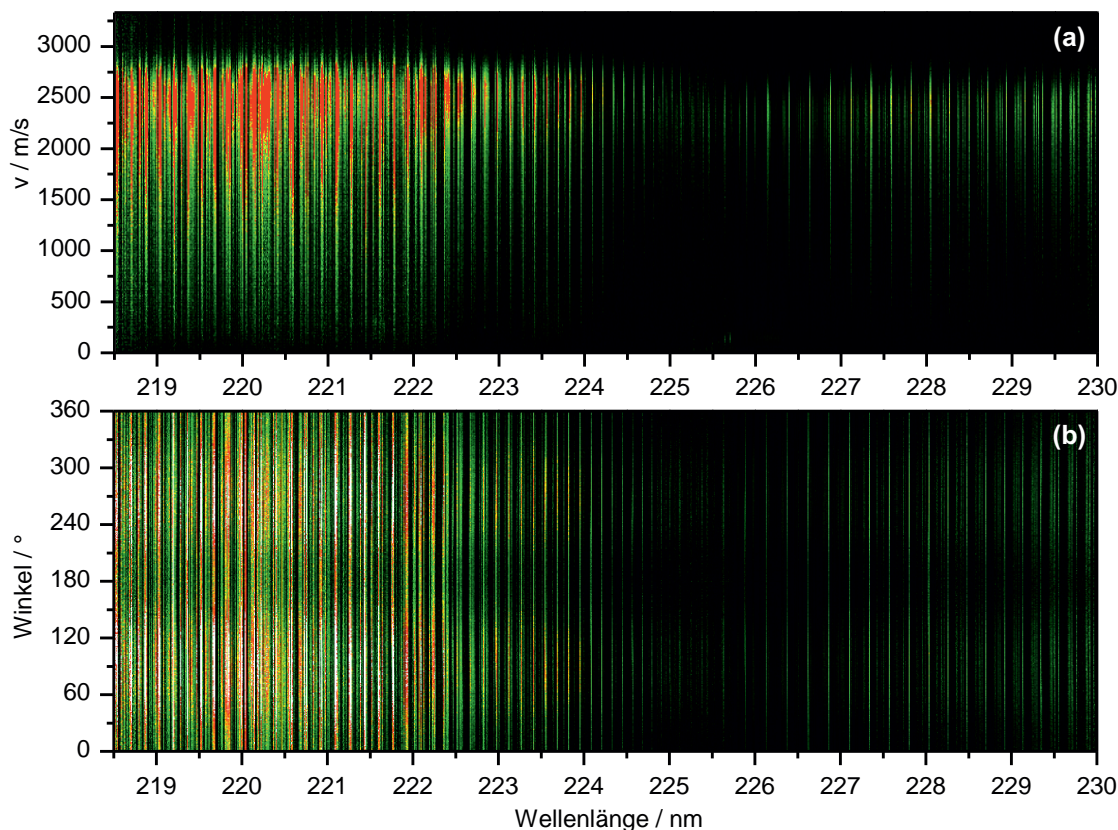
Abbildung 11.17 zeigt das aus den 3D-REMPIs resultierende klassische REMPI-Spektrum der NO-Fragmente. Die rovibronischen Übergänge, auf denen zusätzlich Ion-Images aufgezeichnet wurden, sind mit Sternchen markiert. Die dazu korrespondierenden Ion-Maps sind in Abbildung 11.18 dargestellt. Bereits hier zeigt sich, dass der Hauptanteil bei Zuständen mit hoher Rotations- und Schwingungsanregung liegen muss. Typische Ion-Images aus der Photolyse im  $S_2$ -Zustand finden sich in Abbildung 11.19. Die bei  $\text{NO}(v'' = 0, P_{12}, j'' = 48, 5)$  und  $(v'' = 1, Q_{11}/P_{21}, j'' = 69, 5)$  aufgezeichneten Bilder zeigen einen hohen positiven Anisotropieparameter in Übereinstimmung mit der Klassifizierung des Absorptionsbandes als  $\pi\pi^*$ -Übergang. Die Halbwertsbreiten der Geschwindigkeitsverteilungen (s. Tab. A.17) zeigen keine signifikante Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge beziehungsweise dem NO-



**Abb. 11.17:** Aus dem 3D-REMPI erhaltenes 2D-REMPI-Spektrum von NO aus der Photolyse nach Anregung in die zweite Absorptionsbande. An den mit Sternchen markierten Übergängen wurden zusätzlich Ion-Images aufgenommen.

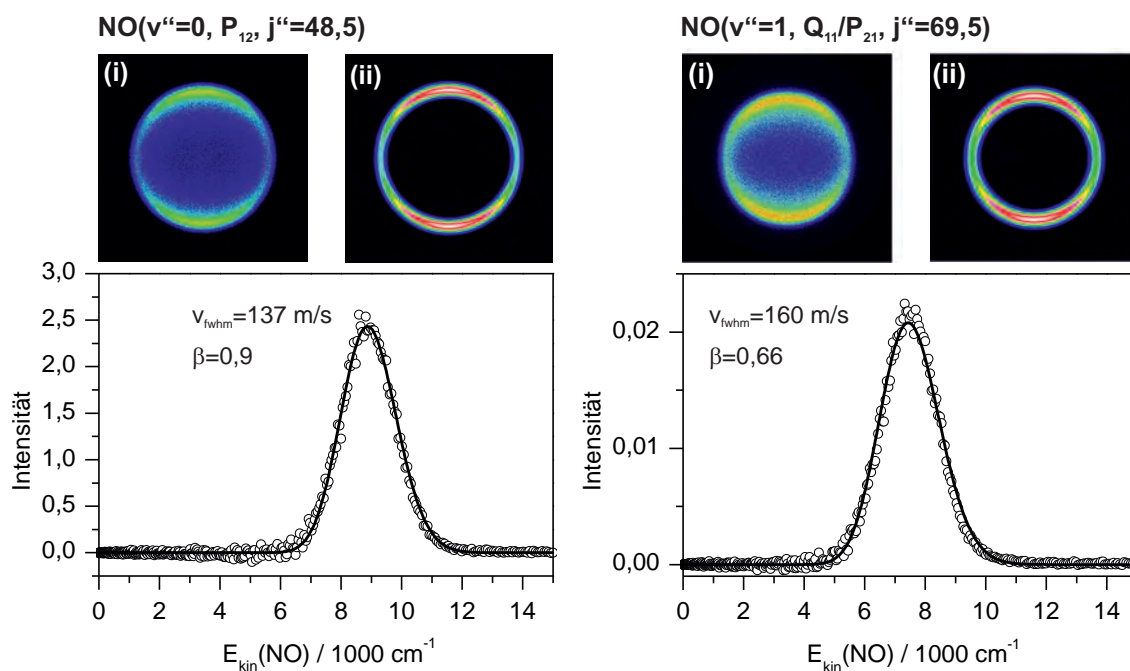
Produktszustand und betragen im Mittel  $\bar{v}_{fwhm} = 149 \pm 13 \text{ m s}^{-1}$ .

Die Analyse der aus den 3D-REMPI-Spektren ermittelten Rotationsverteilungen (s. Abb. 11.20 & 11.21) liefert folgende Ergebnisse. Die durchweg für alle NO-Schwingungszustände monomodale Verteilung besitzt ein Maximum bei Rotationsquantenzahlen um etwa  $j'' \approx 59,5$  bei identischen mittleren Halbwertsbreiten. Auffällig ist, dass Rotationsniveaus unter  $j'' = 45,5$  faktisch nicht besetzt werden. Das heißt, es liegt eine nicht-statistische Besetzungsverteilung der Zustände vor. Ein weiterer Punkt betrifft den Vergleich der einzelnen Verteilungen untereinander. Innerhalb des Spektralbereichs des REMPI-Spektrums können redundante Informationen über die Besetzung des ersten angeregten Schwingungszustands von NO gewonnen werden. Dazu können REMPI-Prozesse unter Beteiligung verschiedener Zwischenzustände ( $v'' = 1 \rightarrow v' = 1$  bzw.  $v'' = 1 \rightarrow v' = 0$ ) betrachtet werden. Es zeigt sich, dass sich die daraus ermittelten Intensitäten der Verteilungen um den Faktor vier unterscheiden. Dies kann prinzipiell zwei Ursachen haben, von denen eine, die Nicht- oder Teilsättigung des Zwischenzustandes im REMPI-Prozess, durch Kontrolle der experimentellen Randbedingungen (hier: Laserintensität) ausgeschlossen werden kann. Eine weitere Ursache liegt in der Art, wie die Photolyse des Systems stattfindet. Da nur mit einem einzigen Lasersystem gearbeitet wird, findet eine ständige Variation der Photolysewellenlänge und



**Abb. 11.18:** Ion-Maps von NO aus der Photolyse von TBN im  $S_2$ . (a)  $r$ - $\lambda$ -Map. (b) korrespondierendes  $\alpha$ - $\lambda$ -Map. Das Intensitätsmuster zeigt eine durchgehend positive Anisotropie der Fragment-Verteilung (vgl. Abb. 3.7 (a)).

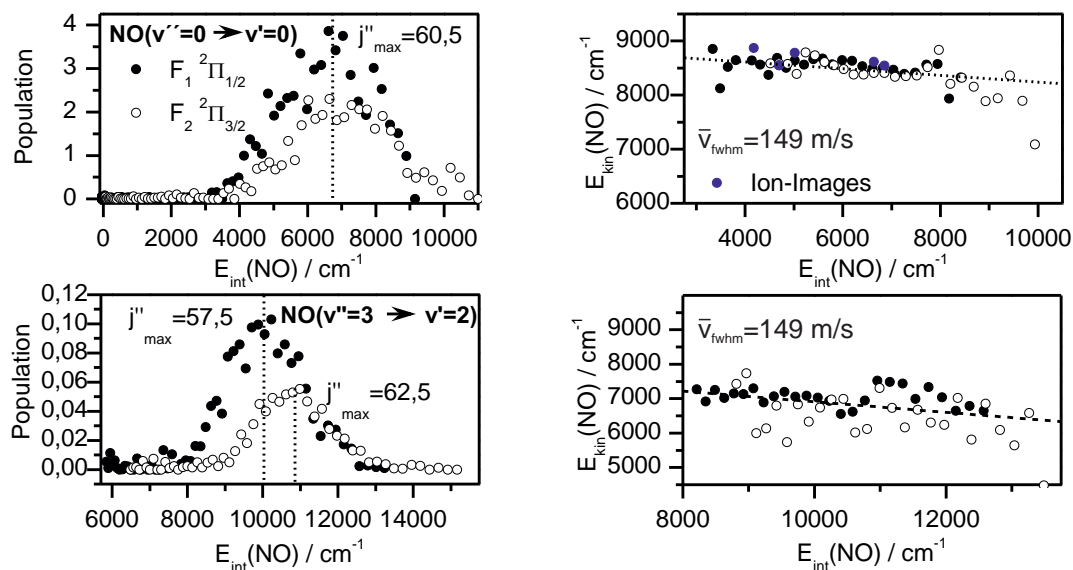
damit der Exzessenergie statt. Dies kann zu einer Veränderung der Besetzungswahrscheinlichkeiten der Produktzustände führen. Eine getrennte Auswertung der einzelnen Rotationszweige für einen REMPI-Prozess, die spektral voneinander getrennt sind, das heißt, unterschiedliche (aber noch *ähnliche*) Exzessenenergien besitzten, hat jedoch gezeigt, dass diese sich bezüglich der Verteilung nicht unterscheiden. Das bedeutet, dass die Variation der Photolysewellenlänge keinen Einfluss auf die Vergleichbarkeit der Rotationsverteilungen innerhalb eines REMPI-Prozesses hat. Für unterschiedliche REMPI-Zwischenzustände kann sich die (stark) ändernde Exzessenergie (hier :  $v'' = 1 \rightarrow v' = 1$  bzw.  $v'' = 1 \rightarrow v' = 0$ , daraus folgt  $\Delta E_{ex} = 2342 \text{ cm}^{-1}$ ) auf die bevorzugt gebildeten Schwingungszustände in den Produkten auswirken. Aus diesem Grund sollten aus den in Tabelle 11.3 angegebenen relativen Anteilen nicht notwen-



**Abb. 11.19:** (i) Hintergrundkorrigierte Velocity-Map Ion-Images von NO in verschiedenen rovibronischen Zuständen bei Photolyse im  $S_2$ -Zustand. Die Photolyseenergien entsprechen den Peak-Positionen der Übergänge im REMPI-Spektrum (s. auch Tab. A.17). (ii) Zeigt den Schnitt durch die 3D-Fragmentverteilung, gewonnen mit Hilfe der in Kap. 6.1.2.4 beschriebenen Methode.

digerweise auf die (globale) Besetzungsverteilung von Schwingungsniveaus geschlossen werden. Das Verhältnis der einzelnen Spin-Bahn-Zustände innerhalb einer Schwingung ist dagegen vergleichbar und ebenfalls in Tabelle 11.3 zusammengefasst. Der energetisch tiefer liegende  $F_1 \ ^2\Pi_{1/2}$ -Zustand wird tendenziell bevorzugt gebildet, wobei die relativen Verhältnisse größeren Schwankungen unterworfen sind, was auf die teilweise nur sehr geringen Gesamtintensitäten zurückgeführt werden kann.

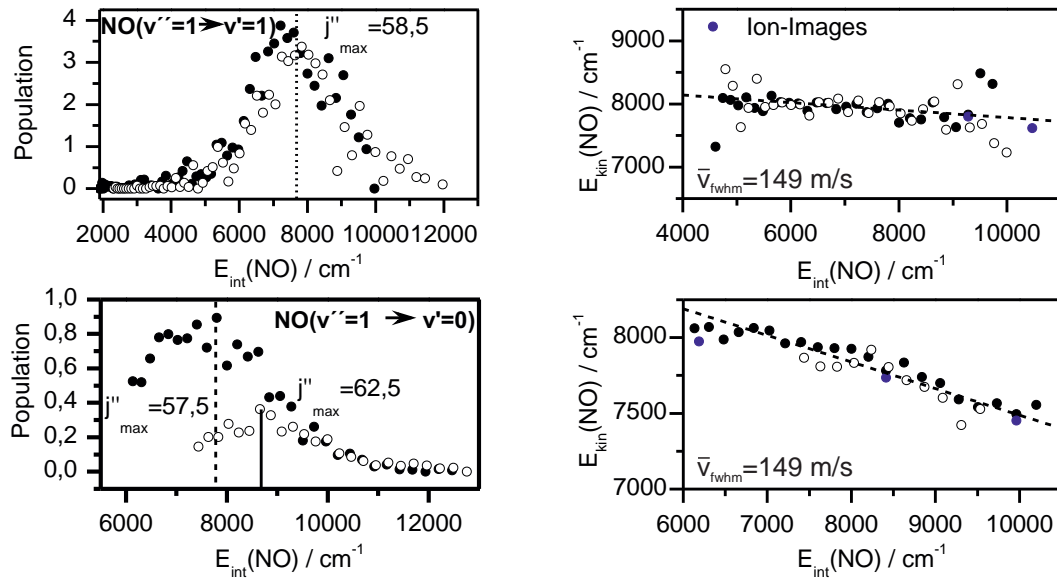
Betrachtet man hingegen die (über alle Rotationszweige gemittelten) kinetischen Energien in den Abbildungen 11.20 und 11.21 beziehungsweise in der Zusammenfassung der Ion-Images (s. Abb. 11.22 & Tab. A.17) sind wieder quantitative Aussagen möglich. Die Mittelung der Translationsenergie ist möglich, da diese sich für die einzelnen Rotationszweige bei festen  $j''$  (im Gegensatz z. B. zum  $\text{NO}_2$ , s. Kap. 9.3, Abb. 9.5 (d)) nicht signifikant unterscheiden. Wie auch im  $S_1$ -Zustand nimmt mit steigender inne-



**Abb. 11.20:** Verteilung der inneren- (links) bzw. mittlere kinetische Energie (rechts) für die aus dem  $r$ - $\lambda$ -Map extrahierten NO-Schwingungsniveaus für  $v'' = 0, 3$ . Die entsprechenden Spin-Bahn-Zustände sind durch schwarze volle bzw. offene Kreise gekennzeichnet. Blaue Kreise repräsentieren die kinetischen Energien der Ion-Images. Die mittlere Halbwertsbreite der Geschwindigkeitsverteilungen ist durch  $\bar{v}_{fwhm}$  angegeben.

rer Energie von NO die kinetische Energie ab, wobei die Zunahme von  $E_{int}(\text{NO})$  zum überwiegenden Teil (71 %) aus der inneren Energie des Gegenfragmentes gespeist wird. Der Anteil der kinetischen Energie der Fragmente an der Zunahme der inneren Energie von NO ist dagegen mit nur 29 % gering. Die mittlere Verteilung der Exzessenergie auf die einzelnen Freiheitsgrade erweist sich als sehr gleichmäßig. 39 % fließen in die translatorischen Freiheitsgrade der Fragmente während die inneren Energien von NO und t-Butoxy-Radikal mit knapp 23 % beziehungsweise 38 % aus der zur Verfügung stehenden Energie versorgt werden.

Die Auswertung der Anisotropie kann sowohl aus Ion-Imaging wie auch aus den  $\alpha$ - $\lambda$ -Maps erfolgen. In Abbildung 11.22 (c) und 11.23 sind die Anisotropieparameter  $\beta$  gegen die innere Energie beziehungsweise die Rotationsquantenzahl der NO-Fragmente aufgetragen. Zunächst einmal ist ersichtlich, dass die aus verschiedenen Messungen erhaltenen Werte gute Übereinstimmung zeigen. Mit steigender Energie, also höheren

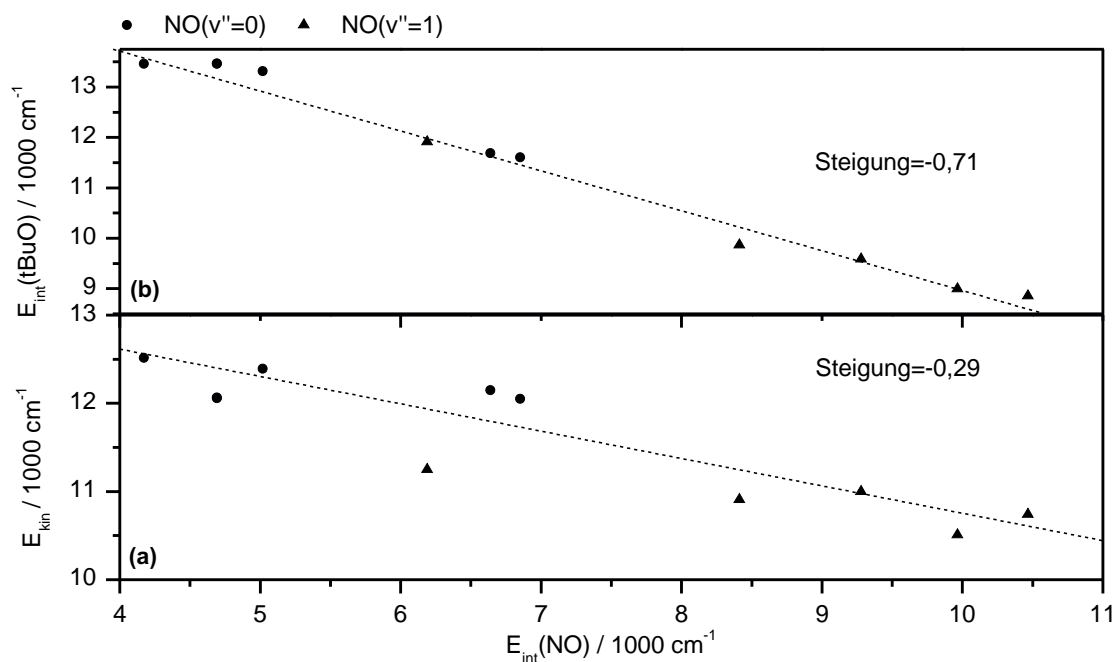


**Abb. 11.21:** Fortsetzung der Verteilung der inneren- (links) bzw. (gemittelte) mittlere kinetische Energie (rechts) von NO. Im Fall von  $v'' = 1$  können redundante Daten erhalten werden.

NO( $v'', v'$ )	(3, 2)	(1, 1)	(1, 0)	(0, 0)
$F_1^2\Pi_{1/2}$	0,007	0,279	0,068	0,214
$F_2^2\Pi_{3/2}$	0,003	0,265	0,018	0,146
$\sum^a$	0,01	0,544	0,086	0,36

**Tab. 11.3:** Übersicht über der Verteilung der NO-Produktzustände auf die möglichen Schwingungsniveaus und Spin-Bahn-Zustände. <sup>a</sup> Die Gesamtintensitäten können, auf Grund der sich stetig ändernden Exzessenergie, nicht quantitativ verglichen werden.

angeregtem rovibronischen Zustand, zeichnet sich eine Tendenz zur Abnahme der  $\beta$ -Werte ab. Dabei ist es zunächst unerheblich, ob gegen die innere Energie  $E_{int}(\text{NO})$  oder gegen die Rotationsquantenzahl  $j''$  aufgetragen wird. Zur späteren Argumentation ist eine Trennung jedoch sinnvoll. Während  $j''$  eine Verknüpfung mit Geometrieparametern von Fragment und Gegenfragment zulässt, stellt  $E_{int}(\text{NO})$  einen Spiegel für die energetischen Verhältnisse des Zerfallsprozesses dar.



**Abb. 11.22:** Zusammenfassung der Ion-Images aus der Photolyse im  $S_2$ -Zustand. (a) Totale kinetische und (b) innere Energie des t-Butoxy Co-Fragments.

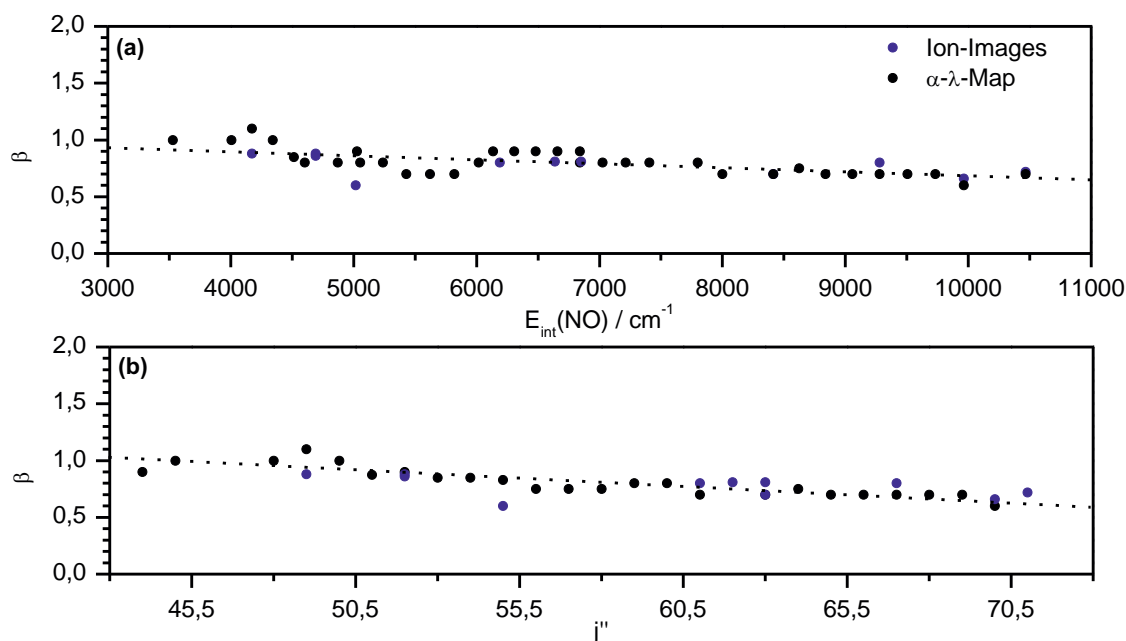
### 11.3.4 Diskussion und Zusammenfassung

Nach der ausführlichen Präsentation der experimentellen Ergebnisse kann ein Gesamtbild der Photodissoziationsdynamik von t-Butylnitrit nach Anregung in die ersten beiden Singulett-Zustände erstellt werden. Zur besseren Übersicht wird auch hier zwischen den beiden Zuständen ( $S_1$  bzw.  $S_2$ ) getrennt.

#### 11.3.4.1 Photodissoziationsdynamik im $S_1$ -Zustand

Wie bereits festgestellt, kann nur der im Abschnitt 11.3.3.1 als Kanal I bezeichnete Dissoziationspfad aus einer direkten Anregung des  $S_1$ -Niveaus herrühren. Nur hier tritt der für  $n\pi^*$ -Übergänge typische negative Anisotropieparameter  $\beta$  auf. Der sehr niedrige Wert für  $\beta$  (im Mittel -1), der aus den VMI und 3D-REMPI Messungen ermittelt wurde, lässt einen direkten Schluss auf die geometrischen Verhältnisse während des Zerfalls zu. Im Grundzustand wird von einer planaren Anordnung der CONO-Gruppe ausgegangen, bei der der Übergangsdipolmoment  $\vec{\mu}$  senkrecht auf der Ebene steht [213–216]. Das heißt, dass diese Geometrie nach Anregung am Frank-Condon





**Abb. 11.23:** Auftragung der kombinierten  $\beta$ -Parameter aus den Ion-Images (blau) und den  $\alpha$ - $\lambda$ -Maps (schwarz) gegen die innere Energie  $E_{\text{int}}$  (a) bzw. Rotationsquantenzahl (b). Mit steigender Abszisse sinkt der Wert für die Anisotropie.

Punkt des  $S_1$ -Zustand zunächst erhalten bleibt und sich dann mit der Reaktionskoordinate entwickelt. Ein  $\beta$  Parameter von -1 kann aber nur dann erhalten werden, wenn sich der Winkel zwischen  $\vec{\mu}$  und dem Geschwindigkeitsvektor  $\vec{v}$  zum Zeitpunkt der Anregung während des Zerfalls nicht ändert. Daraus lässt sich schließen, dass es sich um einen planaren, in der CONO-Ebene stattfindenden Reaktionspfad handeln muss, bei dem der Einfluss von Torsionsmoden oder out-of-plane Biegeschwingungen in Übereinstimmung mit [192, 215, 221, 224] ausgeschlossen werden kann. Gleichzeitig bietet die hohe Anisotropie einen ersten Hinweis darauf, dass es sich um eine sehr schnelle (instantane) Zerfallsreaktion handelt. Die aus den partiellen Absorptions-Spektren in Abschnitt 11.3.3.1 ermittelte Lebensdauer der NO-Streckschwingung in TBN von  $\bar{\tau} = 14$  fs und die aus der Analyse von fs-LIF-Experimenten bestimmte Dissoziationszeit von  $\tau_D \approx 130$  fs [220] untermauern diese Aussage zusätzlich.

Bei Betrachtung der Partitionierung der Exzessenergie auf die einzelnen Freiheitsgrade fällt auf, dass diese unabhängig vom  $k$ -Zustand zum größten Teil (46 %) auf die Translation der Zerfallsprodukte erfolgt und nur im geringen Maße von der inneren Energie

des NO-Fragments abhängig ist (s. Abb. 11.13 (a) & (b)). Dies erlaubt den Schluss, dass die kinetische Energie der Fragmente eine „vorgebildete“ Größe ist, was zu der Hypothese Anlass gibt, dass es sich um einen direkten Zerfallsmechanismus handelt. Dies steht allerdings im Widerspruch zu der in der Literatur postulierten Konkurrenz zwischen adiabatischem und nicht-adiabatischem Zerfall unter Beteiligung einer Barriere entlang der  $S_1$ -Reaktionskoordinate [222, 229]. Belege zur Untermauerung einer barrierefreien Theorie lassen sich auch aus den 3D-REMPI Daten gewinnen. Die Tatsache, dass die Rotationsverteilungen (s. Abb. 11.11 u. 11.12) keine Abhängigkeit (hinsichtlich Breite und Maximum) vom NO-Schwingungszustand zeigen und diese zudem unabhängig vom angeregten  $k$ -Zustand sind, spricht für das Vorhandensein einer rein repulsiven Hyperpotentialfläche entlang der Reaktionskoordinate. Wäre, wie im Fall von  $\text{CH}_3\text{ONO}$  postuliert [1, 234], eine Barriere vorhanden, die nicht direkt überwunden werden kann, würde man beim Vergleich von  $\text{NO}(v'' = k)$  mit  $\text{NO}(v'' = k - 1)$  unterschiedliche Produkt-Verteilungen<sup>3</sup> mit verschiedener Anisotropie<sup>4</sup> erwarten. Dies ist aber nicht der Fall. Die in dieser Arbeit erstmals durchgeführten Messungen für  $k = 0$  (die bei Existenz einer Barriere als Paradebeispiel für eine adiabatische Prädissoziation gelten sollte) untermauern dies eindrucksvoll, da hier die gleichen Zusammenhänge wie für die angeregten  $k$ -Niveaus gefunden werden.

Aus einer energetischen Betrachtung wird dies ebenfalls deutlich. Abbildung 11.13 zeigt, dass die Abhängigkeit der kinetischen Energie von NO bzw. der inneren Energie des Gegenfragments von der inneren Energie von NO für alle  $k$ -Niveaus (also auch für den Vergleich von  $\text{NO}(v'' = k)$  mit  $\text{NO}(v'' = k - 1)$ ) durch eine Gerade mit identischer Steigung beschrieben werden kann. Dies wäre wiederum nicht zu erwarten, würden adiabatische und nicht-adiabatische Prozesse konkurrieren.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass eine Anregung von t-Butylnitrit in den  $S_1$ -Zustand zu einem *direkten* Zerfall entlang einer *rein repulsiven* Potentialfläche mit *planarer* Geometrie des Systems führt, bei der es zur Bildung von t-Butoxy und NO

<sup>3</sup>Da verschiedene Reaktionstypen:  $v'' = k \Rightarrow$  Tunnelprozess,  $v'' = k - 1 \Rightarrow$  IVR (s. Kap. 2.3, Abb. 2.5 (b)).

<sup>4</sup>Unterschiedliche Zerfallsmechanismen besitzen verschiedene Dissoziationsdauern  $\tau_D$  und damit ein anderes Verhältnis  $\tau_D/\tau_R$  (s. Kap. 2.2.1, Gl. 2.25).

im *elektronischen Grundzustand* (vgl. Abb. 11.1) kommt. Die Besetzung der NO-Rotationszustände ist dabei für alle  $k$  und  $v''$  Niveaus identisch, wobei ein geringes Gewicht auf dem energetisch günstigeren  $F_1 \ ^2\Pi_{1/2}$ -Zustand liegt (s. Tab. 11.1).

#### 11.3.4.2 Photodissoziationsdynamik im $S_2$ -Zustand

Bei der Bewertung der experimentellen Daten aus der Photolyse im zweiten angeregten Singulett-Zustand kann zunächst festgehalten werden, dass es sich in Übereinstimmung mit [8, 214] um einen schnellen, direkten Dissoziationsmechanismus handeln muss. Dafür spricht zum einen die hohe mittlere Anisotropie ( $\bar{\beta} = 0,77$ ), zum anderen der hohe Anteil an kinetischer Energie (39 %) und die Tatsache, dass die ermittelten Rotationsverteilungen ein für alle Schwingungszustände ( $v''$ ) weitgehend identisches, nicht-statistisches Verhalten zeigen (s. dazu Abb. 11.20 & 11.21).

Betrachtet man die Entwicklung der gesamten kinetischen und der inneren Energie des t-Butoxy-Fragments, das im elektronischen Grundzustand vorliegt, so wurde bereits festgestellt, dass sie zu ungleichen Anteilen (29 % bzw. 71 %) an der Zunahme der inneren Energie von NO beteiligt sind. Dieses Verhalten lässt sich aus der Art des elektronischen Übergangs bei der Anregung von TBN in den  $S_2$  erklären. Der  $\pi\pi^*$ -Übergang erfolgt unter Ladungstransfer von der t-Butoxy-Gruppe auf das Nitrosyl [217]. Die Anregungsenergie wird dabei zunächst vom t-Butoxy-Rest aufgenommen und (anschließend) auf das Nitrosyl umverteilt. Die „Effektivität“ der Energieübertragung spiegelt die im Co-Fragment zu realisierenden Freiheitsgrade wieder. Die Aufteilung der transferierten Energie erfolgt dann zwischen kinetischer und innerer Energie von NO. Der hohe Anteil an der Exzessenergie, der im t-Butoxy verbleibt (38 %), lässt sich wie folgt interpretieren. Die Anregung des Moleküls findet hauptsächlich auf dem t-Butoxy-Rest statt. Dieser besitzt insgesamt 36 Schwingungsmoden. Besteht nur eine geringe Kopplung zwischen einigen dieser Moden mit der Nitrosylgruppe, kann die in diesen Schwingungen gespeicherte Energie innerhalb der Zerfallszeit nicht umverteilt werden. In diesem Fall verbleibt immer ein Teil der Exzessenergie auf dem Fragment (mindestens  $7400\text{ cm}^{-1}$ , s. Abschnitt 11.3.2, was einer mittleren Schwingungstemperatur von 296 K entspricht). Dies ist auch der Grund für die aus den Images zu hoch abgeschätzte

Dissoziationsenergie. Die Annahme  $E_{int} = 0 \text{ cm}^{-1}$  ist nicht erfüllt .

Die Entwicklung der Anisotropie, diese nimmt mit steigender innerer Energie des NO-Fragments beziehungsweise steigender Rotationsquantenzahl (s. Abb. 11.23) stetig ab, lässt sich durch ein klassisches Modell erklären. Der zwischen NO und t-Butoxy bei der Dissoziation zu übertragende Drehimpuls hängt vom Winkel  $\alpha$  der O-N=O-Gruppe ab. Das heißt, je kleiner dieser Winkel, desto mehr Drehimpuls kann während des Zerfalls übertragen werden. Gleichzeitig ist dieser Winkel mit dem Winkel  $\chi = 180^\circ - 2\alpha$  (mit  $0^\circ \leq \alpha \leq 90^\circ$ ) zwischen Übergangsdipolmoment  $\vec{\mu}$  und dem NO-Geschwindigkeitsvektor  $\vec{v}$  korreliert. (s. Kap. 2.2.1, Gl. 2.12). Vergrößert sich der Winkel  $\chi$  zwischen  $\vec{\mu}$  und  $\vec{v}$ , nimmt der Anisotropieparameter  $\beta$  ab. Die Zunahme von  $\chi$  ist aber mit einer gleichzeitigen Abnahme von  $\alpha$  verbunden. Daraus folgt, dass aus klassischer Sicht eine Erhöhung der Rotationsquantenzahl  $j''$  mit einer Erniedrigung der Anisotropie einhergehen muss.

Die in früheren Publikationen berichtete zweite Rotationsverteilung mit einem Maximum bei kleineren  $j''$ -Quantenzahlen [8, 232], für die eine alternative Zerfallsroute über einen linearen O-NO-Zwischenzustand postuliert wird [232], ist eindeutig *nicht* der Dissoziation von TBN-Monomeren zuzuordnen. Diese Komponente wird in Übereinstimmung mit den in [8] getroffenen Überlegungen auf die in Abschnitt 11.3.1 diskutierte Bildung von TBN-Cluster zurückgeführt. Eine lineare Zwischenstufe wäre zudem nicht in der Lage, die vollständig isotrope Fragmentverteilung zu erklären. Gerade bei linearer Anordnung der O-NO-Gruppe würde man auf Grund der  $\vec{E}-\vec{\mu}-\vec{v}$ -Korrelation eigentlich einen größeren Anisotropieparameter erwarten.

Zusammenfassend für diesen Teil der Photodissoziationsdynamik lassen sich die Aussagen treffen, dass es nach einer Anregung von TBN ins  $S_2$ -Niveau zu einer direkten Dissoziation entlang einer *rein repulsiven* Potentialfläche mit planarer Dissoziationsgeometrie [213, 215, 216] kommt. t-Butoxy wird in einem schwingungsangeregten Zustand gebildet. Bezüglich der NO-Produktzustände zeigt sich, dass nur eine leichte Tendenz in Richtung des  $F_1 \ ^2\Pi_{1/2}$ -Zustands zu verzeichnen ist aber der Großteil im schwingungsangeregten Zustand ( $v'' = 1$ ) mit einem Maximum der Rotationsverteilung um  $j'' = 59,5$  gebildet wird.

### 11.3.4.3 Kanal II

Unter Berücksichtigung der experimentellen Daten kann zum Abschluss auch der bis hierher vernachlässigte Kanal II aus der  $S_1$ -Photolyse (s. Abschnitt 11.3.3.1) in ein Gesamtbild eingeordnet werden. Aufgrund des positiven  $\beta$ -Parameters war schon bei der Präsentation der Daten ersichtlich, dass der Zerfall nicht nach der Anregung in das  $S_1$ -Niveau erfolgen kann. Ein Zerfall durch Anregung in einen Ausläufer des  $S_2$ -Zustands (hier erwartet man eine positive Anisotropie) ist ebenfalls nicht wahrscheinlich. Die (evtl.) spektrale Überlagerung der beiden Absorptionsbanden (s. Abb. 11.7(a)) ist zum einen nur sehr gering (man erwartet kein derartiges Signal). Zum anderen ergibt sich aus dem Vergleich der Images mit Beiträgen aus Kanal II bzw. dem  $S_2$ , dass diese stark unterschiedliche Halbwertsbreiten in der Verteilung der kinetischen Energie aufweisen. Die Breite spiegelt aber die innere Energie(verteilung) des Gegenfragments wider, die für das t-Butoxy-Gegenfragment, auf Grund der hohen Zahl an inneren Freiheitsgraden, deutlich größer sein müsste, als der in Kanal II erhaltene Wert von  $19 \text{ m s}^{-1}$ .

Die extrem gute Übereinstimmung der Schwellwertenergie  $E_S$  (s. Gl. 11.6) mit der Dissoziationsenergie von  $\text{NO}_2$  gibt aber zur Hypothese Anlass, dass die gebildeten NO-Fragmente aus der Dissoziation von  $\text{NO}_2$  aus dem  $(1)^2B_2$ -Zustand in  $\text{NO}(^2\Pi_\Omega)$  und  $\text{O}(^3P_j)$  stammen könnten. Dabei würde  $\text{NO}_2$  durch ein Photon des Photolyselasers dissoziiert. Das für  $k = 0$  dieser Zerfall nicht beobachtet werden kann, ist damit zu begründen, dass die Dissoziationsenergie von Stickstoffdioxid gerade nicht erreicht wird. Es stellt sich die Frage nach dem Ursprung des  $\text{NO}_2$ . Folgende Reaktionen wären denkbar: (a) In einem ersten Schritt wird durch den Photolyselaser TBN in  $\text{NO}_2$  und t-Butyl-Radikale (Bu) gespalten. Ein weiteres Photon (des Photolyselasers) initialisiert anschließend den Zerfall des gebildeten  $\text{NO}_2$ . (b) Alternativ könnte  $\text{NO}_2$  auch in der Probenmischung vorhanden sein. Das heißt, TBN würde *vor* der adiabatischen Expansion thermisch zerfallen. Eines der dabei entstehenden Produkte ist  $\text{NO}_2$ .

Es lassen sich eine Reihe von Argumenten anführen, die gegen (a) und für (b) sprechen. Auf der Basis quantenchemischer Rechnungen<sup>5</sup> kann die Dissoziationsenergie von

---

<sup>5</sup>DFT Routine aus Gaussian03 [235] mit B3Lyp Funktional und aug-cc-qVDZ Basis. Diese Dissoziationsenergie wird aus der Energiedifferenz der optimierten Grundzustandsgeometrie von TBN und

TBN in  $\text{NO}_2$  und Bu bestimmt werden. Sie beträgt  $26556 \text{ cm}^{-1}$ . Für die Bildung der beobachteten NO-Produktzustände ist diese Energie im Vergleich zum Schwellwert in Gleichung 11.6 um  $\approx 1430 \text{ cm}^{-1}$  zu groß. Das heißt, die Dissoziation energetisch nicht möglich. Ein weiterer Punkt, der gegen die Abspaltung von  $\text{NO}_2$  spricht, sind die Breiten der NO-Geschwindigkeitsverteilung. Diese sind mit durchschnittlich  $19 \text{ ms}^{-1}$  extrem schmal. Die Breite spiegelt aber wie bereits erwähnt, die innere Energieverteilung des (ursprünglichen) Gegenfragments wider (in diesem Fall Bu). t-Butyl bietet aber eine große Anzahl innerer Freiheitsgrade, die zu größeren  $v_{fwhm}$  führen sollten. Für die Photolyse von in der Probenmischung vorhandenen  $\text{NO}_2$  (Reaktionstyp (b)), spiegeln die gemessenen Breiten, die in Kap. 9.3 experimentell ermittelten Werte für  $v_{fwhm}$  im  $^3P_j$ -Kanal wider.

Für das anfängliche Vorhandensein von Stickstoffdioxid sprechen auch die aus den 3D-REMPIs extrahierten Zustände. Im Fall von  $k = 1$  ist der höchste nachzuweisende Produktzustand  $\text{NO}(^2\Pi_{3/2}, v'' = 0, j'' = 21, 5)$ . Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit der Photodissoziation von „kalten“  $\text{NO}_2$  mit 381 nm aus einer Düsenstrahlexpansion. Die Bildung des nächsthöheren Rotationszustands ist aus energetischer Sicht bei dieser Photolysewellenlänge ( $+77 \text{ cm}^{-1}$ ) nicht mehr möglich. Stammt das  $\text{NO}_2$  aber aus einer Photolyse von TBN, wäre selbst bei geringer Exzessenergie  $E_{int}(\text{NO}_2) \neq 0 \text{ cm}^{-1}$  (es findet keine Kühlung des  $\text{NO}_2$ -Photolysefragments mehr statt) die Besetzung höherer NO-Rotationszustände zu erwarten.

Unter diesen Gesichtspunkten lässt sich auch erklären, warum die Rotationsverteilungen und Geschwindigkeiten der NO-Fragmente eine starke Abhängigkeit von der Photolysewellenlänge zeigen. Ähnlich wie bei der Photolyse von  $\text{NO}_2$  aus der zweiten Absorptionsbande, ist auch bei der Dissoziation aus  $(1)^2B_2$ -Niveau die Dynamik stark an die angeregten Schwingungsmoden gekoppelt und äußert sich in unterschiedlichen Besetzungen der Rotationszustände. Gleichzeitig ist, auf Grund der sehr geringen Exzessenergien, die Bildung der Produkte auch von ihrer energetischen Realisierbarkeit abhängig. Betrachtet man die Entwicklung der kinetischen Energie beim Übergang von  $k = 1$  nach  $k = 2$  unter dem Blickwinkel der  $\text{NO}_2$ -Photolyse fällt auf, dass  $\approx 100 \%$

---

der Energie bei  $d(\text{O-NO})$  im Gleichgewicht  $+ 8 \text{ \AA}$  ohne BSSE-Korrektur [197] bestimmt.

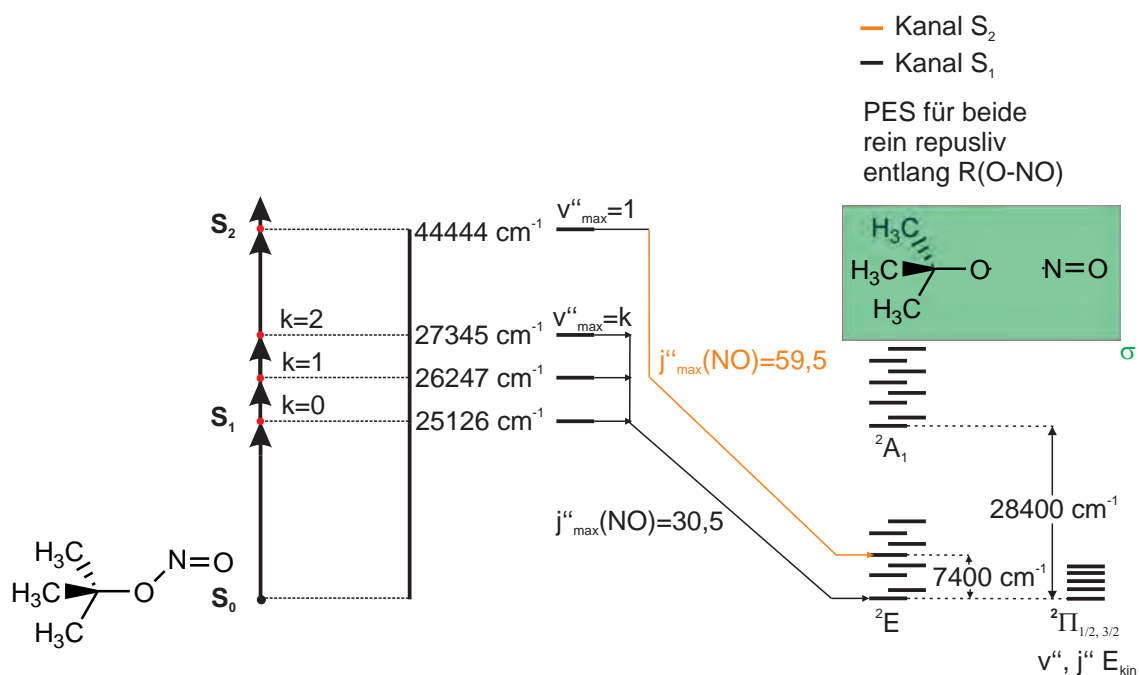
des Zuwachs an Anregungsenergie in Translationsenergie der Fragmente umgewandelt wird. Da das Gegenfragment  $O(^3P_j)$  keine innere Energie besitzt, ist dies verständlich. Als letztes stellt sich die Frage, warum dieser Kanal nicht auch bei der Photolyse aus dem  $S_2$ -Zustand beobachtet wird. Hier müssten sich identische Ergebnisse wie in Kapitel 9.3 ergeben. Vergleicht man die Absorptionsquerschnitte von TBN und  $NO_2$ , ergibt sich im Wellenlängenbereich des  $S_1$  von TBN ein Verhältnis von etwa  $\sigma(TBN):\sigma(NO_2)=1:3$  im  $S_2$  aber 6:1. Das heißt, im Spektralbereich des  $S_2(TBN)$  ist die Nachweisempfindlichkeit von NO aus der Photolyse von  $NO_2$  viel geringer. Berücksichtigt man gleichzeitig, dass die Konzentration von  $NO_2$  im Molekularstrahl im Vergleich zu TBN gering ist, wird das Fehlen dieses Signalbeitrags bei der Photolyse um 225 nm plausibel.

Dies lässt den Schluss zu, dass es sich bei Kanal II um ein durch  $NO_2$ -Verunreinigungen verursachtes Artefakt handelt, dass nicht im Zusammenhang mit der untersuchten Photolyse von TBN in tBuO und NO steht.

#### 11.3.4.4 Zusammenfassung

Die Photodissoziationsdynamik von t-Butylnitrit aus den ersten beiden angeregten Singulett-Zuständen lässt sich wie in Abbildung 11.24 dargestellt zusammenfassend skizzieren. Stellt man einen Zusammenhang der Photodissoziationsdynamik zwischen den untersuchten Vertretern der Alkylnitriten her, fällt vor allem der große Unterschied zu Methylnitrit auf. Zahlreiche experimentelle und theoretische Studien [1, 222, 228, 229, 234, 236–241] konnten über Jahre hinweg die Existenz einer Barriere im  $S_1$ -Zustand erhärten. Für den bisher größten Vertreter, t-Butylnitrit, kann diese Barriere aber ausgeschlossen werden. An ihre Stelle tritt eine repulsive Potentialfläche.

Dank der vollständigen Eliminierung von Cluster-Beiträgen, die in der Vergangenheit zu Missinterpretationen im  $S_2$  führten [232], konnten erstmals artefaktfreie Messungen in diesem Zustand durchgeführt werden. In Übereinstimmung mit vorhergehenden Studien [221, 229] bestätigt sich abschließend der rein repulsive Charakter der  $S_2$ -Potentialfläche.



**Abb. 11.24:** Graphische Zusammenfassung der Photolyse von t-Butylnitrit aus dem ersten und zweiten angeregten Singulett-Zustand. Mit  $v''_{\max}$  sind die Hauptsignalbeiträge der Zerfallspfade, die aus der Analyse der Rotationsverteilungen erhalten werden konnten, bezeichnet. Die in grün skizzierte Spiegelebene soll den planaren Verlauf der Dissoziation verdeutlichen. Für beide Singulett-Zustände zerfällt TBN in t-Butoxy im elektronischen Grundzustand. Es ergeben sich allerdings Unterschiede in der Schwingungsanregung des Gegenfragments.



## 12 Zusammenfassung & Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Photodissoziationsdynamik von Nitrosylen untersucht. Zu diesem Zweck wurde eine neue VMI-Apparatur konstruiert. Durch ausgedehnte theoretische Vorarbeiten, ein neues Justagekonzept sowie durch eine hochpräzise Fertigung und ausführliche Charakterisierung gelang eine entscheidende Verbesserung von Signalausbeute und Signal/Rausch-Verhältnis bei gleichzeitig höherem dynamischen Bereich und kürzeren Justage- bzw. Messzeiten. Für die Zukunft könnten weitere Verbesserungen durch den Einbau einer Even-Lavi Düse erzielt werden. Durch kürzere Öffnungszeiten können höhere Repitionsraten, das heißt, kürzere Messzeiten und durch effektivere Kühlung der Moleküle noch genauere Ergebnisse erzielt werden.

Mittels dieser Vorarbeiten und des bestehenden Aufbaus (für das Nitrosamin) wurde die Photolyse von Stickstoffdioxid, N-Nitrosopyrrolidin und t-Butylnitrit eingehend untersucht.

Die Studien am Modell-System  $\text{NO}_2$  konnten für die beiden möglichen Dissoziationskanäle ( $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}(^2\Pi_\Omega) + \text{O}(^1D_2)$  und  $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}(^2\Pi_\Omega) + \text{O}(^3P_j)$ ), die in [6] festgehaltenen Beobachtungen größtenteils bestätigen. Gleichzeitig konnte der Datensatz für den dominanten  $^1D_2$ -Kanal verfeinert und um  $\text{NO}(v'' = 2)$  erweitert werden. In Analogie zu [6, 111] zeigt der  $v'' = 0$  Schwingungszustand eine monomodale Verteilung. Für  $v'' = 1$  zeigt sich eine ausgeprägte multimodale Verteilung mit  $\Delta j'' = 5$ . Diese war in den vorherigen Studien zwar ebenfalls enthalten, wurde aber, wegen der schlechteren Auflösung, als bimodal interpretiert. Neu sind die Ergebnisse für  $v'' = 2$ . Für beide Spin-Bahn Niveaus konnte eine bimodale Verteilung der Rotationszustände nachgewiesen werden. Für den  $^3P_j$ -Kanal konnte erstmals ein vollständiges Bild erhalten werden. Entgegen früheren Interpretationen weisen die NO-Rotationsverteilungen weder eine monomodale [109, 163] noch eine bimodale [112] Struktur auf. In Analogie

zu [6] ergibt sich eine multimodale Struktur mit Maxima im Abstand von etwa zehn Rotationsquantenzahlen. Die bis dahin bestehende Lücke aus [6] wurde vollständig geschlossen, so dass sich ein Gesamtbild der Verteilung der Produktzustände ergibt. Um in Zukunft noch aussagekräftigere Ergebnisse zu erhalten, sollte im Gegensatz zu dieser Arbeit mit fester Photolysewellenlänge (d. h., einem Zweilaser-Experiment) gearbeitet werden. Neben der Möglichkeit durch modenselektive Anregung exakt quantifizierbare Ergebnisse zu erhalten, eröffnet eine Trennung des Photolyse- und Nachweisprozesses die Aufnahme von Produktausbeute-Spektren. Diese lassen detaillierte Studien zum Einfluss der Photolysewellenlänge und/oder der angeregten Schwingung auf die Verteilung der Produktzustände zu.

Die erstmalige VMI-Studie an dem zyklischen Nitrosamin N-Nitrospyrrolidin bestätigte die für die Photolyse aus dem  $S_1$  bereits bei anderen Vertretern dieser Substanzklasse beobachtete direkte Dissoziation aus einem rein repulsiven Potential [188,189,191,192]. Die Photodissoziation produziert hauptsächlich NO-Fragmente mit negativer Anisotropie ( $\beta = -0,9$ ) im Schwingungsgrundzustand. Das dazu korrelierende Pyrrolidinyl-Radikal befindet sich im elektronischen Grundzustand ( $^2B$ ). Die durch die Auswertung der Ion-Images bestimmte Dissoziationsenergie ( $14640 \pm 340 \text{ cm}^{-1}$ ) steht in guter Übereinstimmung mit den anderen Nitrosaminen [188,204] und konnte auch auf theoretischem Niveau ( $14325 \text{ cm}^{-1}$ ) bestätigt werden [177]. Die Zuordnung der im UV-Spektrum beobachteten Schwingungsprogression erfolgt aber im Gegensatz zur Literatur, die eine NN- bzw. NO-Streckschwingung postuliert [188,193,196], zu einer Regenschirm-Mode am Amin-Stickstoff. Die Anregung in den  $S_2$ -Zustand führt zu einer bimodalen Geschwindigkeitsverteilung. Zwei verschiedene Dissoziationskanäle können dabei unterschieden werden. Beide zeigen eine hohe Anisotropie ( $\beta = 1,3$  bzw.  $1,6$ ) unterscheiden sich aber deutlich hinsichtlich der Verteilung der kinetischen und der Rotationsenergie. Der erste Kanal wird einer direkten Dissoziation auf der entlang der Reaktionskoordinate repulsiven PES zugeordnet. Dabei bildet sich das Pyrrolidinyl-Radikal im elektronisch angeregten Zustand ( $^2A$ ). Der zweite Kanal führt zu Py im elektronischen Grundzustand ( $^2B$ ). Diese Zerfallsroute verläuft durch eine konische Durchschneidung zwischen der  $S_2$  und  $S_1$  Potentialfläche. Explorative theo-

retische Studien [177] untermauern diese Zuordnung und stehen in Übereinstimmung mit vorangegangenen Arbeiten [194, 195].

Das letzte Kapitel befasste sich mit der Photolyse von t-Butylnitrit. Ausgedehnte VMI-Experimente konnten zeigen, dass es bei adiabatischer Expansion der Verbindung zur Bildung von Clustern kommt, die in der Vergangenheit fälschlicherweise einem alternativen Dissoziationskanal des Monomers zugeordnet wurden [232]. Es wurden Bedingungen gefunden, die eine vollständige Vermeidung dieses Artefakts zulassen. Die Anregung in die erste Absorptionsbande führt, abhängig von der Photolysewellenlänge, zu unterschiedlichen Signalbeiträgen. Der erste Kanal führt zum Zerfall in  $\text{NO}(^2\Pi_\Omega)$  und t-Butoxy im elektronischen Grundzustand ( $^2E$ ). Die Fragmentverteilungen zeigen alle einen stark negativen Anisotropieparameter ( $\beta = -1$ ) und eine vom angeregten Zustand unabhängige monomodale Rotationsverteilung, mit einem Maximum bei  $j'' = 30,5$  für alle nachgewiesenen NO-Schwingungsniveaus. Zusammen mit dem hohen Anteil der kinetischen Energie bzgl. der Exzessenergie und der kurzen Lebensdauer von ca. 14 fs, wird auf die Beteiligung einer rein repulsiven Potentialfläche geschlossen. Durch die Auswertung der Ion-Images kann die Dissoziationsenergie ( $15400 \pm 600 \text{ cm}^{-1}$ ) bestimmt werden. Diese zeigt eine gute Übereinstimmung mit der Literatur [219]. Der zweite Kanal konnte durch Analyse von 3D-REMPI und 3D-Produktausbeutespektren der Photodissoziation von  $\text{NO}_2$ -Verunreinigungen im ersten  $(1)^2B_2$ -Niveau in  $\text{NO}(^2\Pi_\Omega)$  und  $\text{O}(^3P_j)$  zugewiesen werden. Die Dissoziationsenergie von Stickstoffdioxid ließ sich dabei in exzellenter Übereinstimmung mit der Literatur reproduzieren. Um die  $\text{NO}_2$ -Dissoziation weiter zu verifizieren, könnte in Zukunft gezielt nach den korrespondierenden Sauerstofffragmenten gesucht werden. Wegen der zu erwartenden sehr geringen Signalintensität, auf Grund der niedrigen Konzentration und des nötigen (2+1)REMPI-Prozesses, ist mit stark erhöhten Messzeiten zu rechnen. Die Photolyse aus dem  $\text{S}_2$ -Zustand ergibt ebenfalls eine monomodale Verteilung der Produktzustände. Das Maximum liegt bei  $j'' = 59,5$  und zeigt keine Abhängigkeit vom NO-Schwingungszustand. Die Fragmentverteilungen besitzen positive Anisotropieparameter ( $\beta = 0,77$ ). Dabei müssen aus energetischer Sicht beide Fragmente (NO und t-Butoxy) im elektronischen Grundzustand gebildet werden. Die Analyse der Ion-Images ergibt, dass beim Zerfall

mindestens  $7400\text{ cm}^{-1}$  im Gegenfragment verbleiben müssen. Dies veranlasst, unter Berücksichtigung der Art des elektronischen Übergangs (von der t-Butoxy-Gruppe auf das Nitrosyl), zu folgender Schlussfolgerung. Während des elektronischen Übergangs werden eine oder mehrere Schwingungen angeregt, die nur gering mit der Reaktionskoordinate koppeln. Das bedeutet, es findet keine Umverteilung dieser Schwingungsenergie statt. Der Zerfall folgt auf Grund der hohen Anisotropie und des hohen Anteils an kinetischer Energie, einem direkten Mechanismus entlang einer repulsiven Potentialfläche.



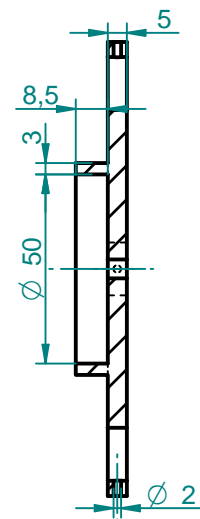
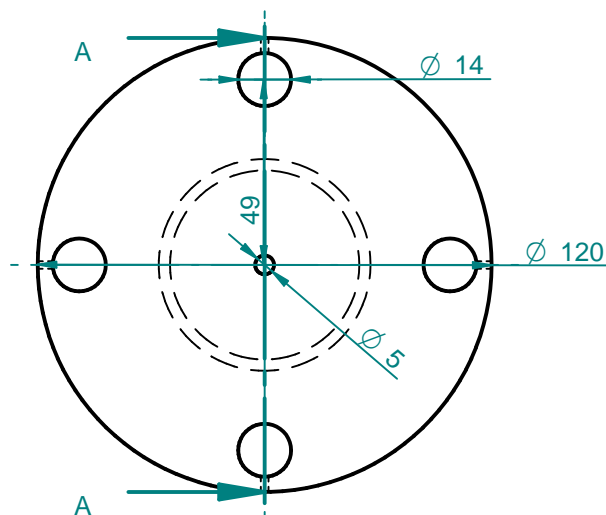
# Anhang

## A.1 Konstruktionspläne

### A.1.1 Ion Imaging

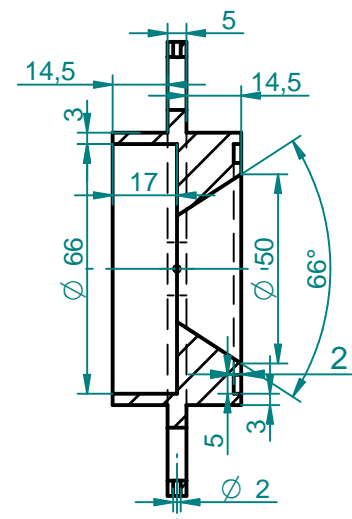
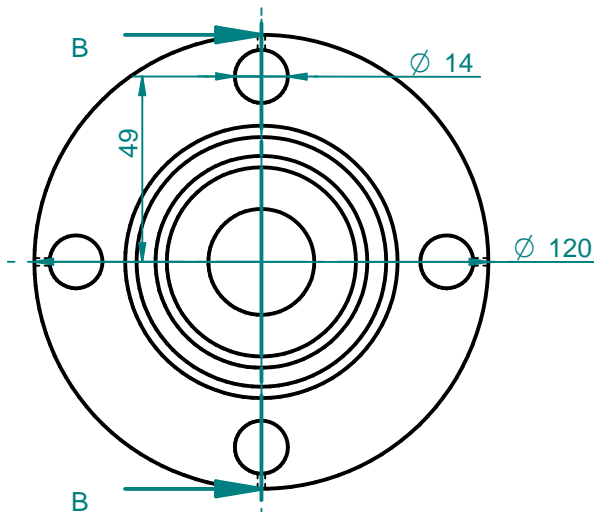
#### A.1.1.1 Elektrodensatz: Design

Repeller, Material: Edelstahl



SCHNITT A-A

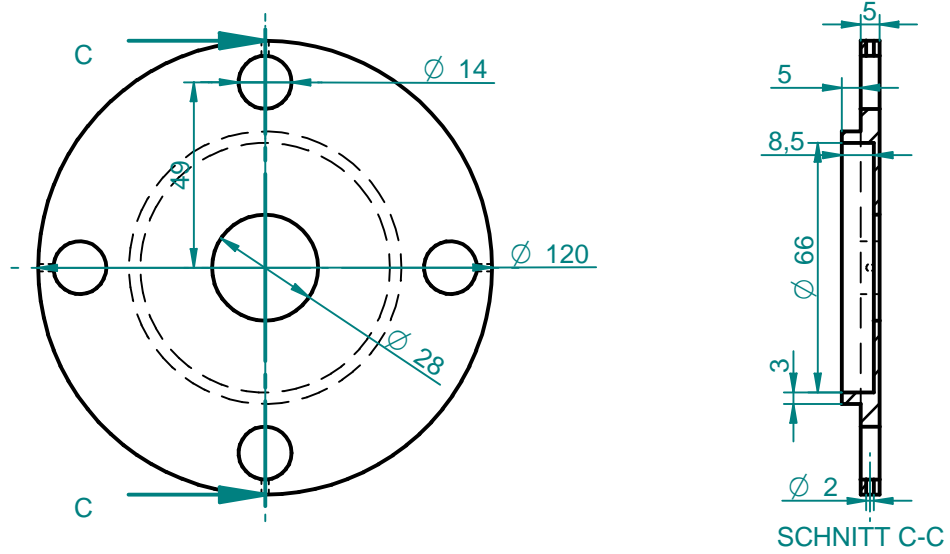
Extraktor, Material: Edelstahl



SCHNITT B-B

Abb. A.1: VMI Elektrodensatz, Teil 1

Lens, Material: Edelstahl



Ground, Material: Edelstahl

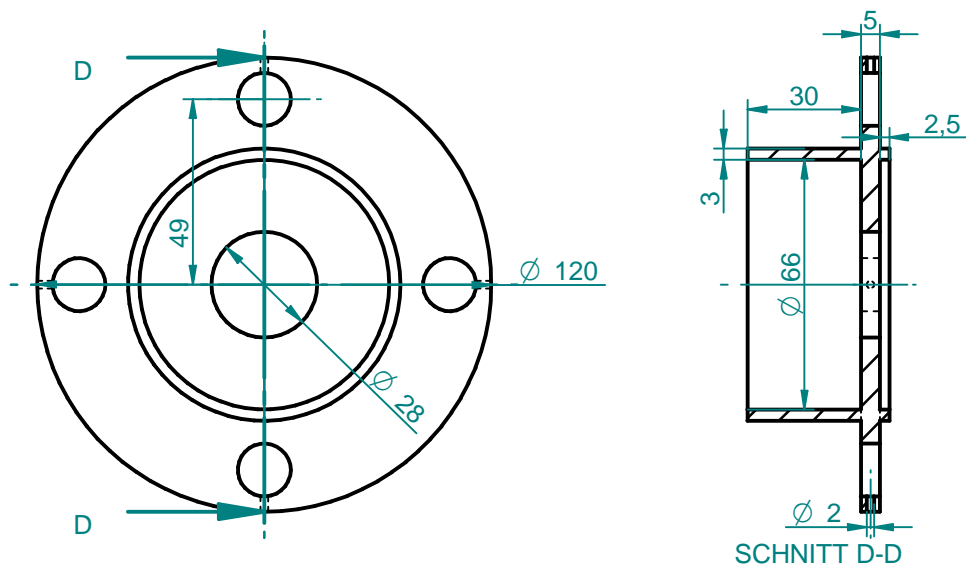
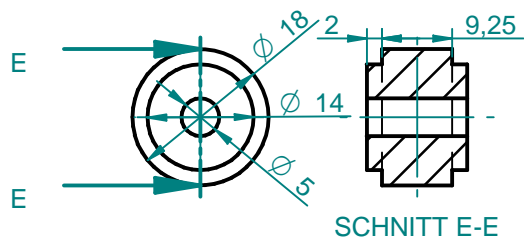
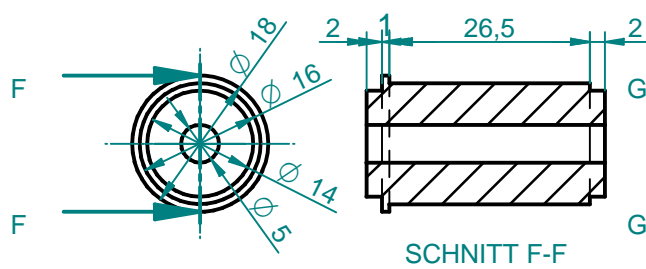


Abb. A.2: VMI Elektrodensatz, Teil 2

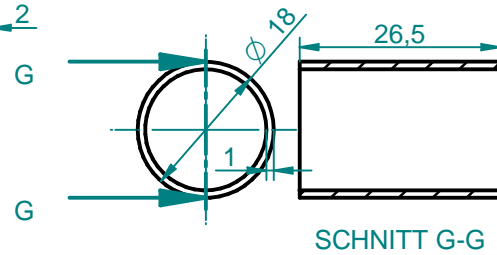
Isolierung 1, Material: PEEK



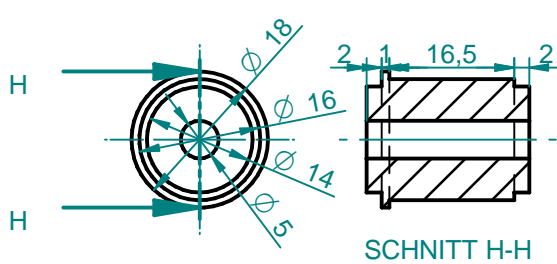
Isolierung 2, Material: PEEK



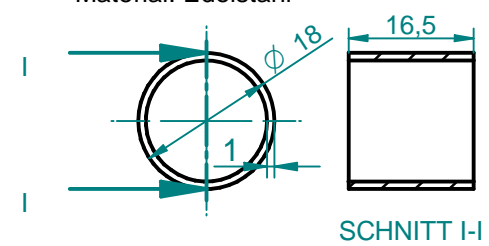
Hülse (Isolierung 2),  
Material: Edelstahl



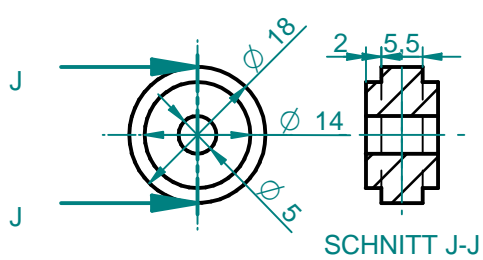
Isolierung 3, Material: PEEK



Hülse (Isolierung 3)  
Material: Edelstahl



Isolierung 4, Material: PEEK



Metallhülse, Material: Edelstahl

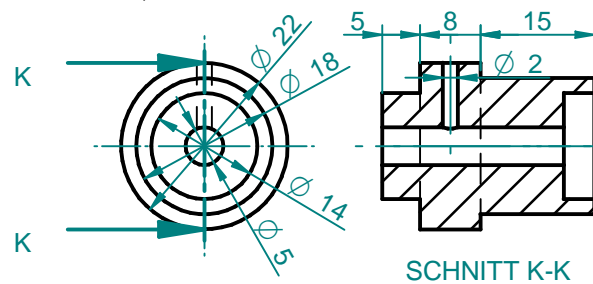
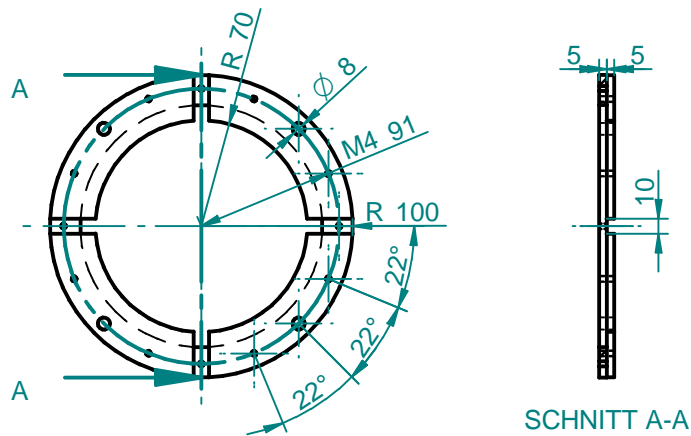


Abb. A.3: VMI Elektrodensatz, Teil 3

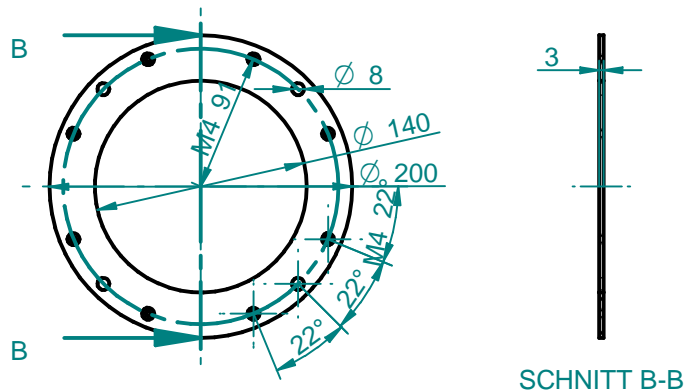


## A.1.1.2 Elektrodensatz: Halterung

Halterungsflansch (Außenteil), Material: Edelstahl



Halterungsflansch (Innenteil), Material: Edelstahl



Gleitlager, Material: PEEK mit Graphit

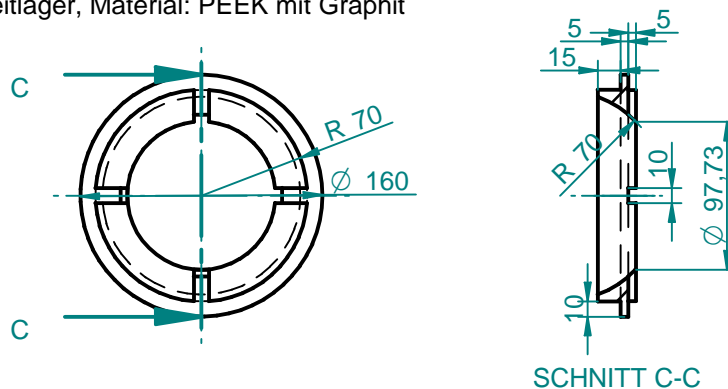
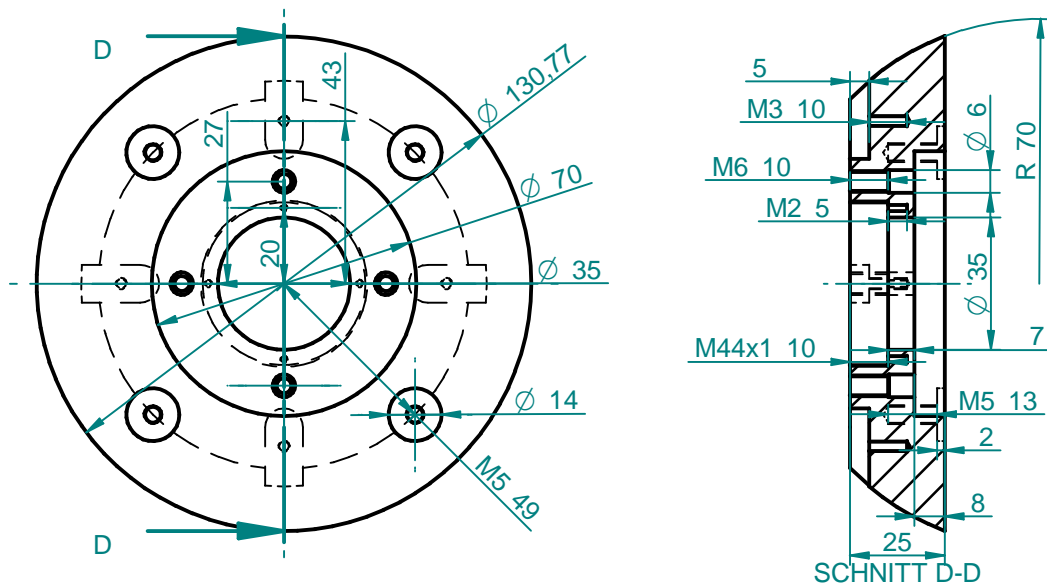
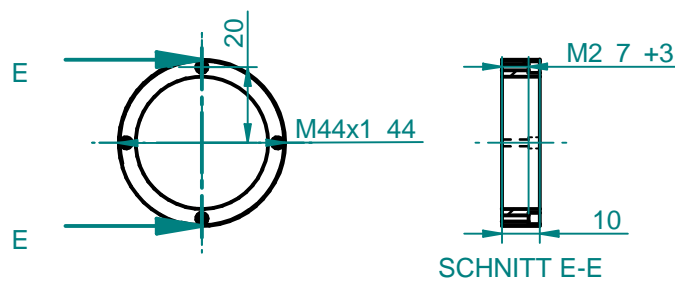


Abb. A.4: Düsen & Elektrodensatz Halterung, Teil 1

Gleitkugel, Material: Edelstahl



Skimmerhalter, Material: Edelstahl



Federhalterung, Material: Messing

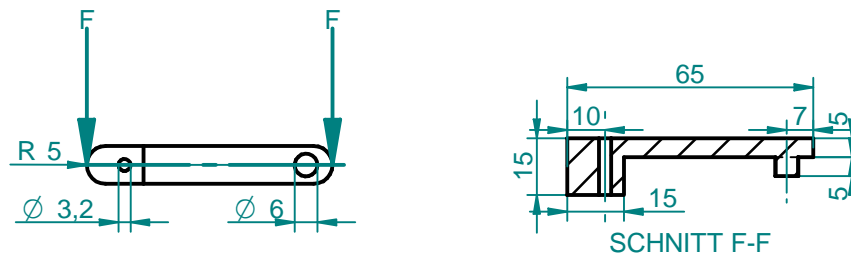
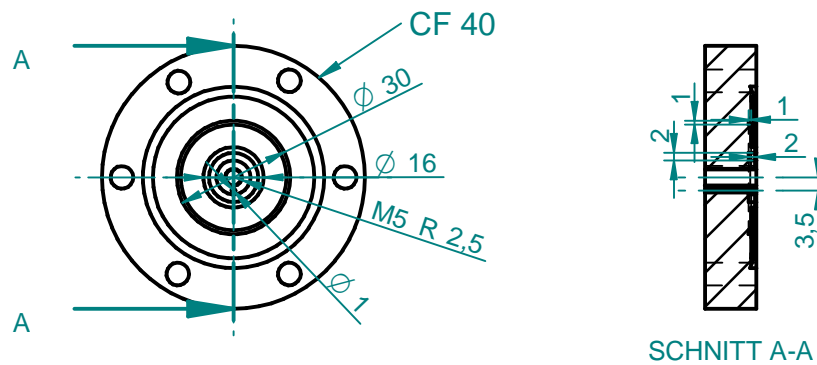


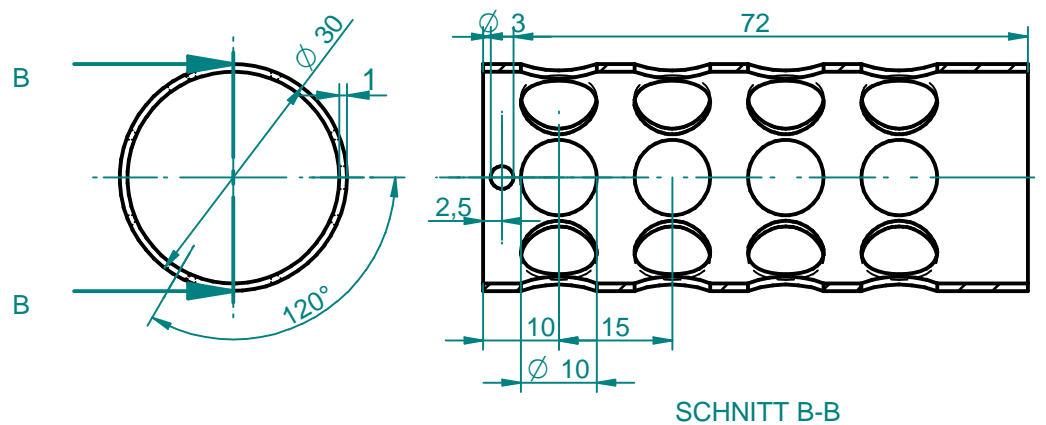
Abb. A.5: Düsen & Elektrodensatz Halterung, Teil 2

## A.1.1.3 Elektrodensatz: Justierung

CF40-Flansch, Material: Edelstahl



Außenmantel, Material: Edelstahl



Stift, Material: Edelstahl

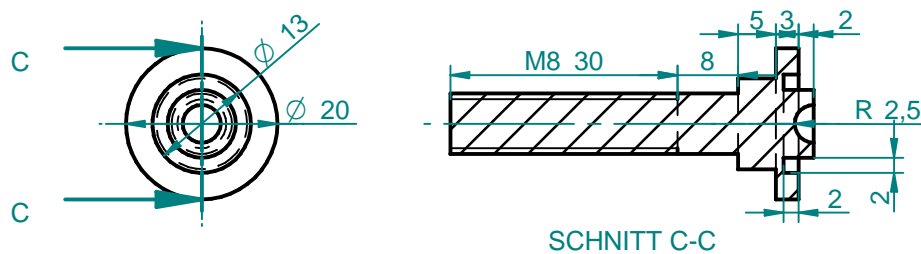
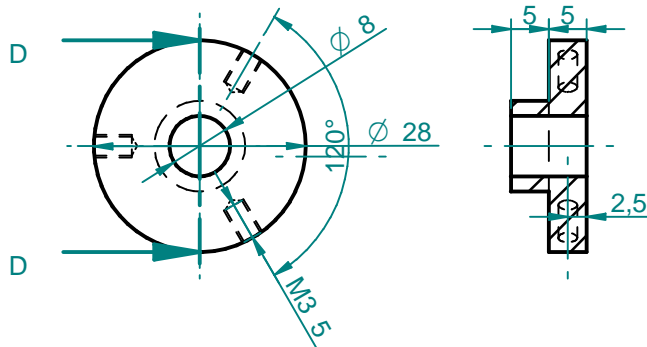


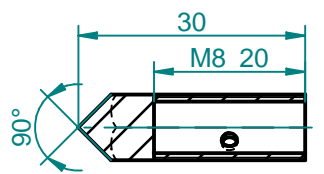
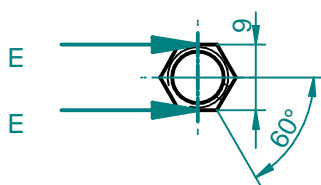
Abb. A.6: Justierung, Teil 1

Führung, Material: Edelstahl



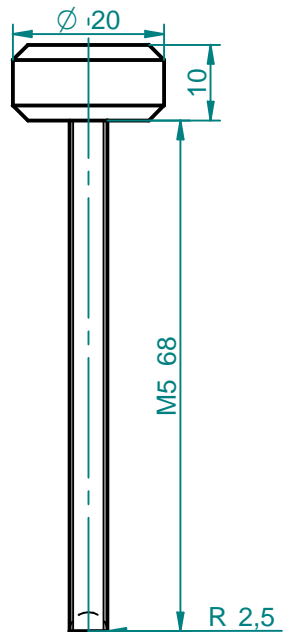
SCHNITT D-D

Einstellung, Material: Edelstahl



SCHNITT E-E

Stellschraube, Material: Messing



Kugel, Material: Messing

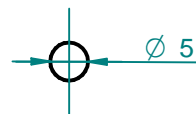
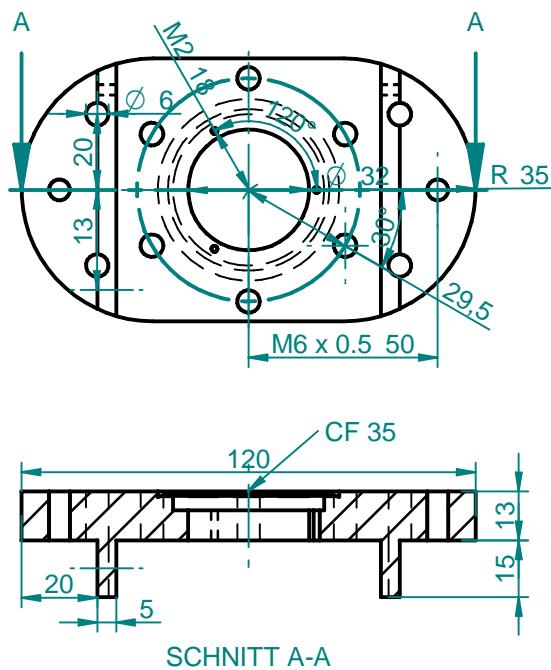


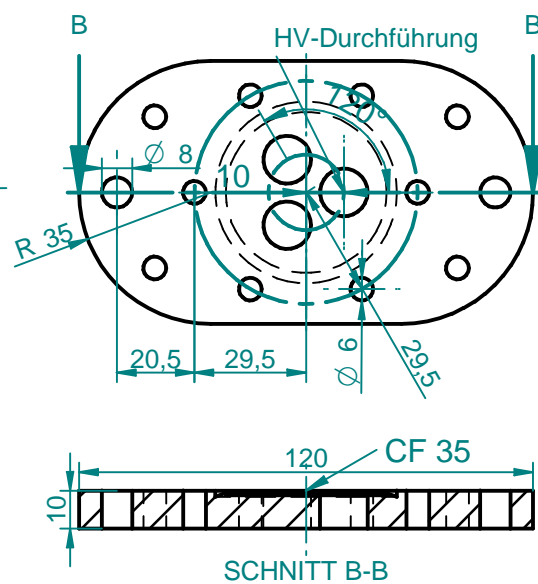
Abb. A.7: Justierung, Teil 2

## A.1.1.4 Elektrodensatz: Kontaktierung

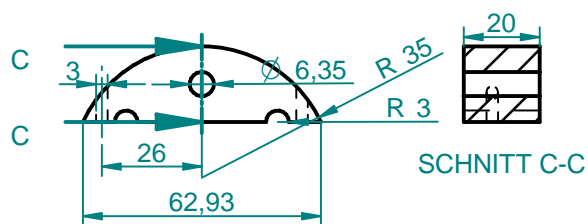
Grundplatte, Material: Edelstahl



Deckel, Material: Edelstahl



Abstandshalter, Material: Edelstahl



Isolator, Material: PEEK

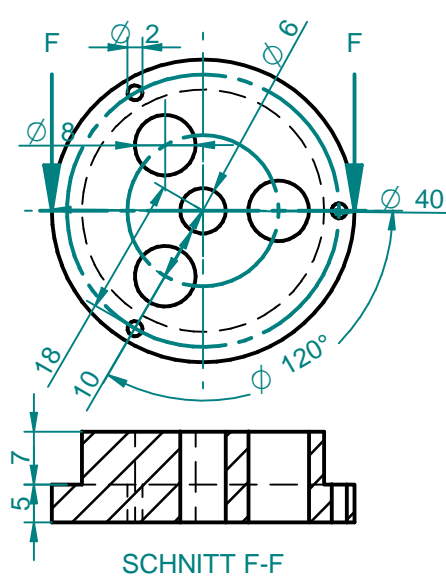
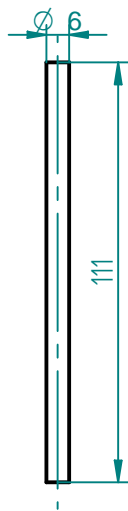
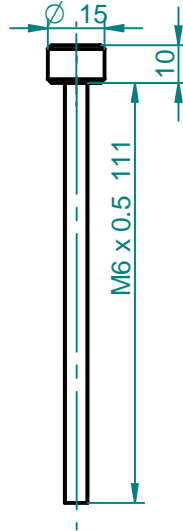


Abb. A.8: Kontaktierung (Außenteil), Teil 1

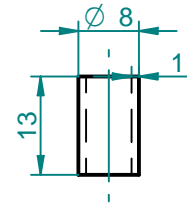
Führung,  
Material: Edelstahl



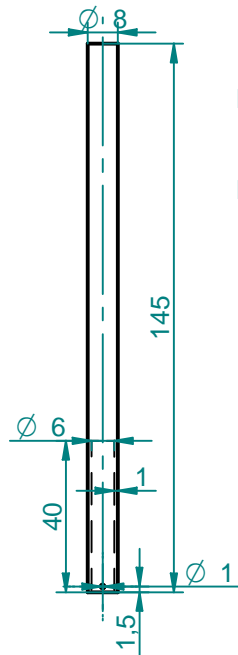
Gewindestange,  
Material: Edelstahl



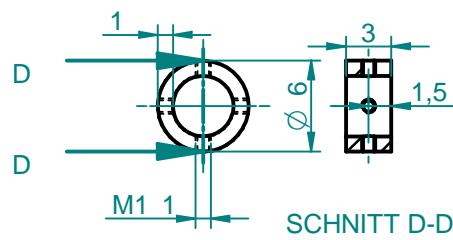
Buchse, Material: Teflon



HV-Leiter,  
Material: Edelstahl



HV-Leiter Endstück,  
Material: Edelstahl



HV-Kontakt,  
Material: Edelstahl

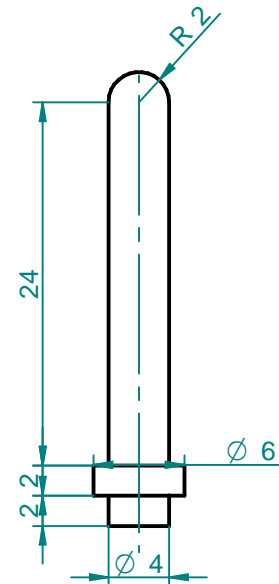
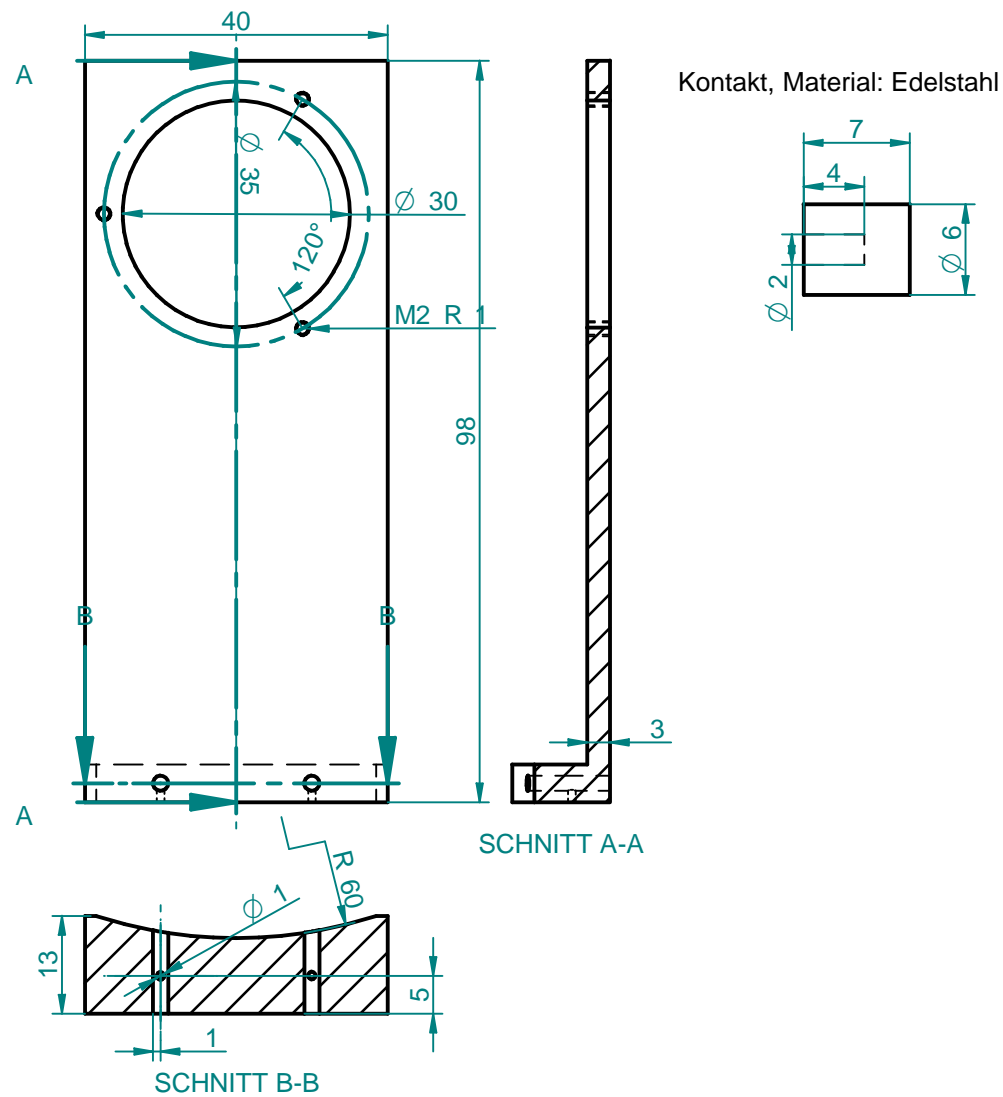
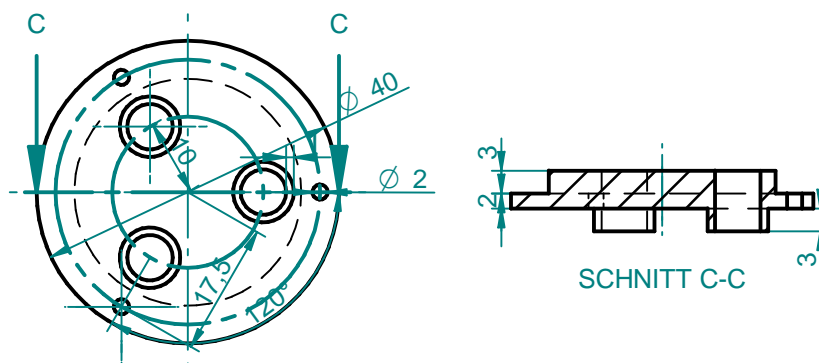


Abb. A.9: Kontaktierung (Außenteil), Teil 2

Grundplatte (an Groundelektrode), Material: Edelstahl



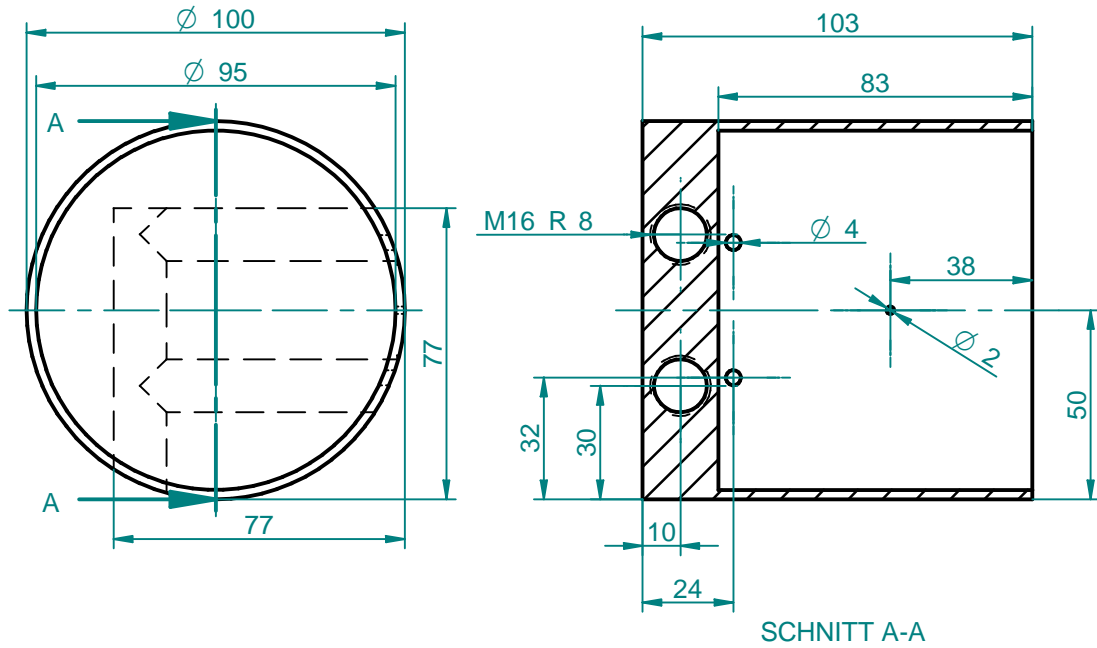
Isolierung, Material: PEEK



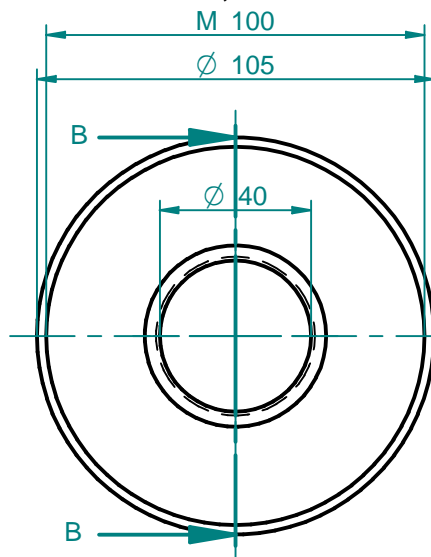
**Abb. A.10:** Kontaktierung (Innenteil; zur Befestigung an Groundelektrode)

### A.1.2 Gekühltes Probengefäß

**Wasserkühlung, Material: Messing**



**Schraubendeckel, Material: Teflon**



**Peltier-Halter, Material: Teflon**

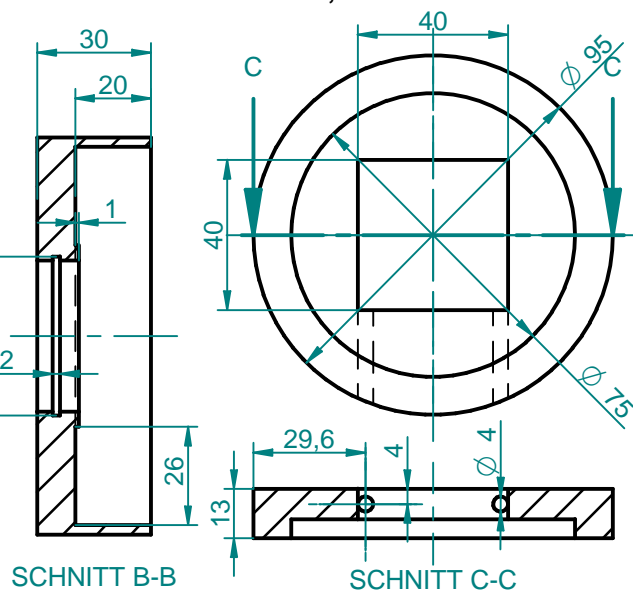


Abb. A.11: Gekühltes Probengefäß, Teil 1



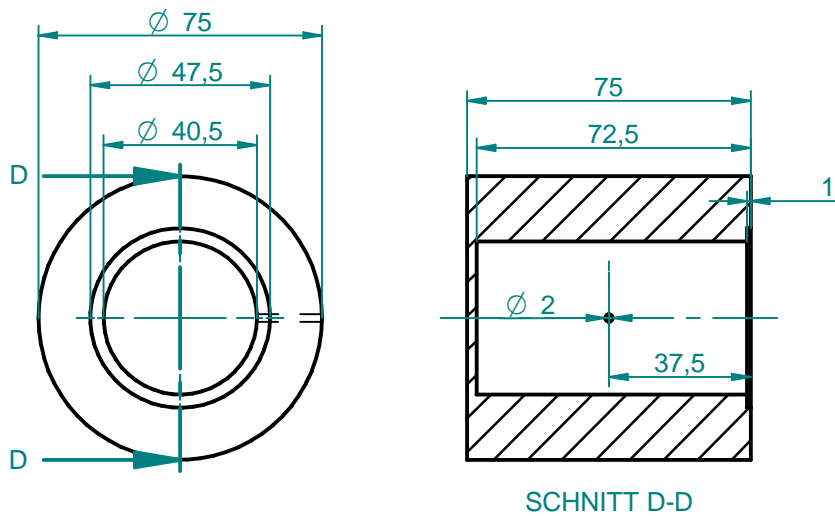
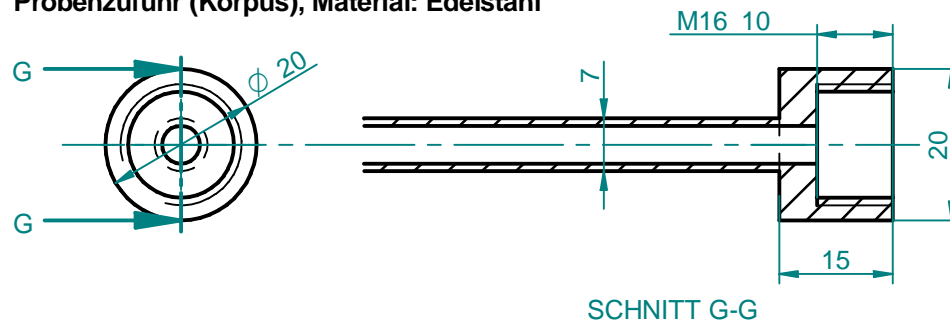
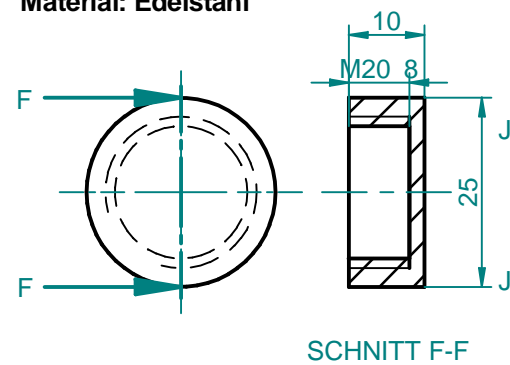
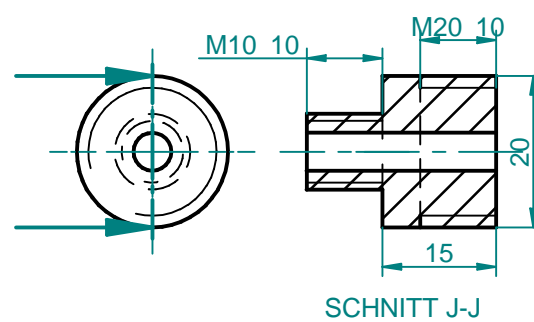
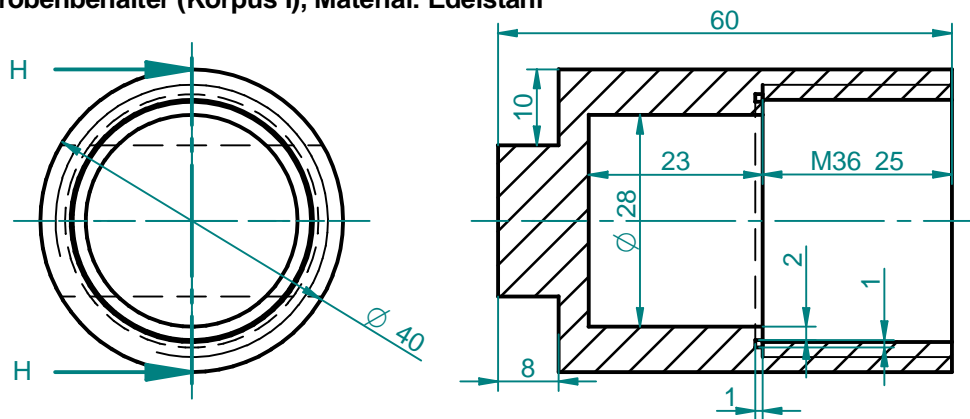
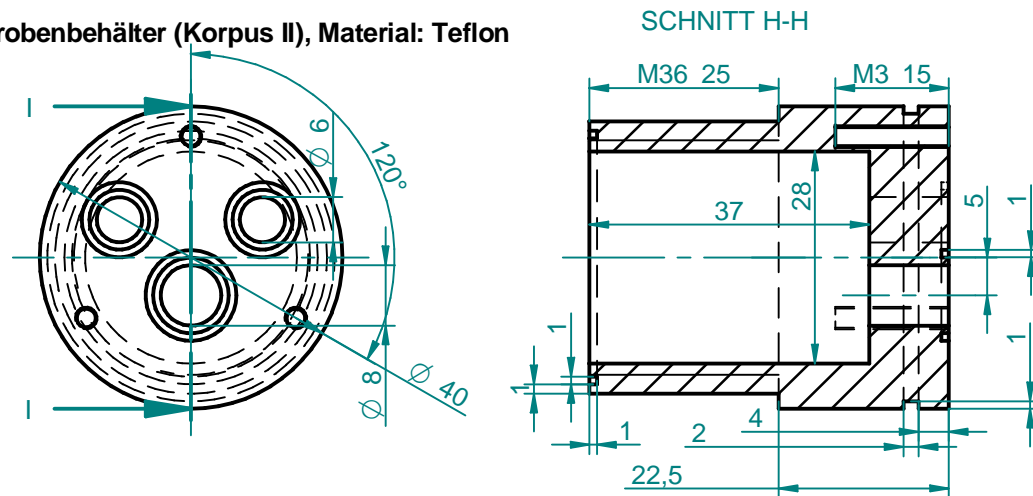
**Kühlblock, Material: Kupfer****Probenzufuhr (Korpus), Material: Edelstahl****Probenzufuhr (Deckel), Material: Edelstahl****Probenzufuhr (Septum), Material: Edelstahl**

Abb. A.12: Gekühltes Probengefäß, Teil 2

Probenbehälter (Korpus I), Material: Edelstahl



Probenbehälter (Korpus II), Material: Teflon



Probenbehälter (Deckel), Material: Edelstahl

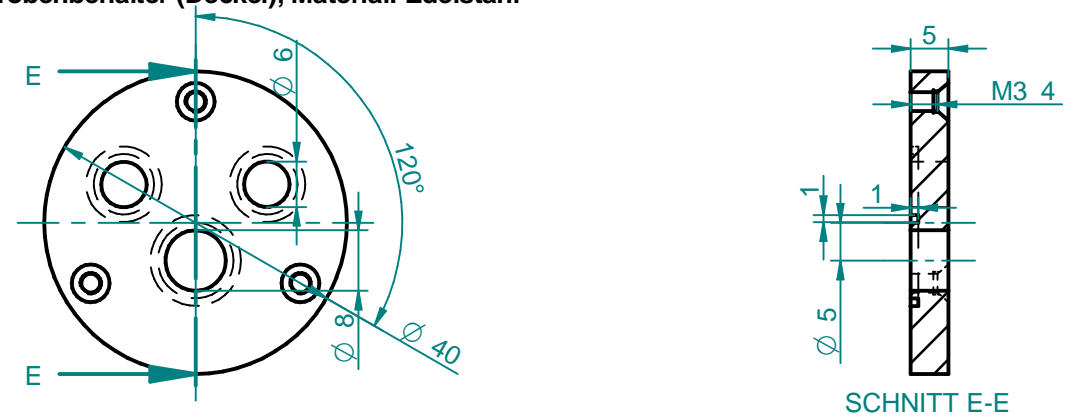
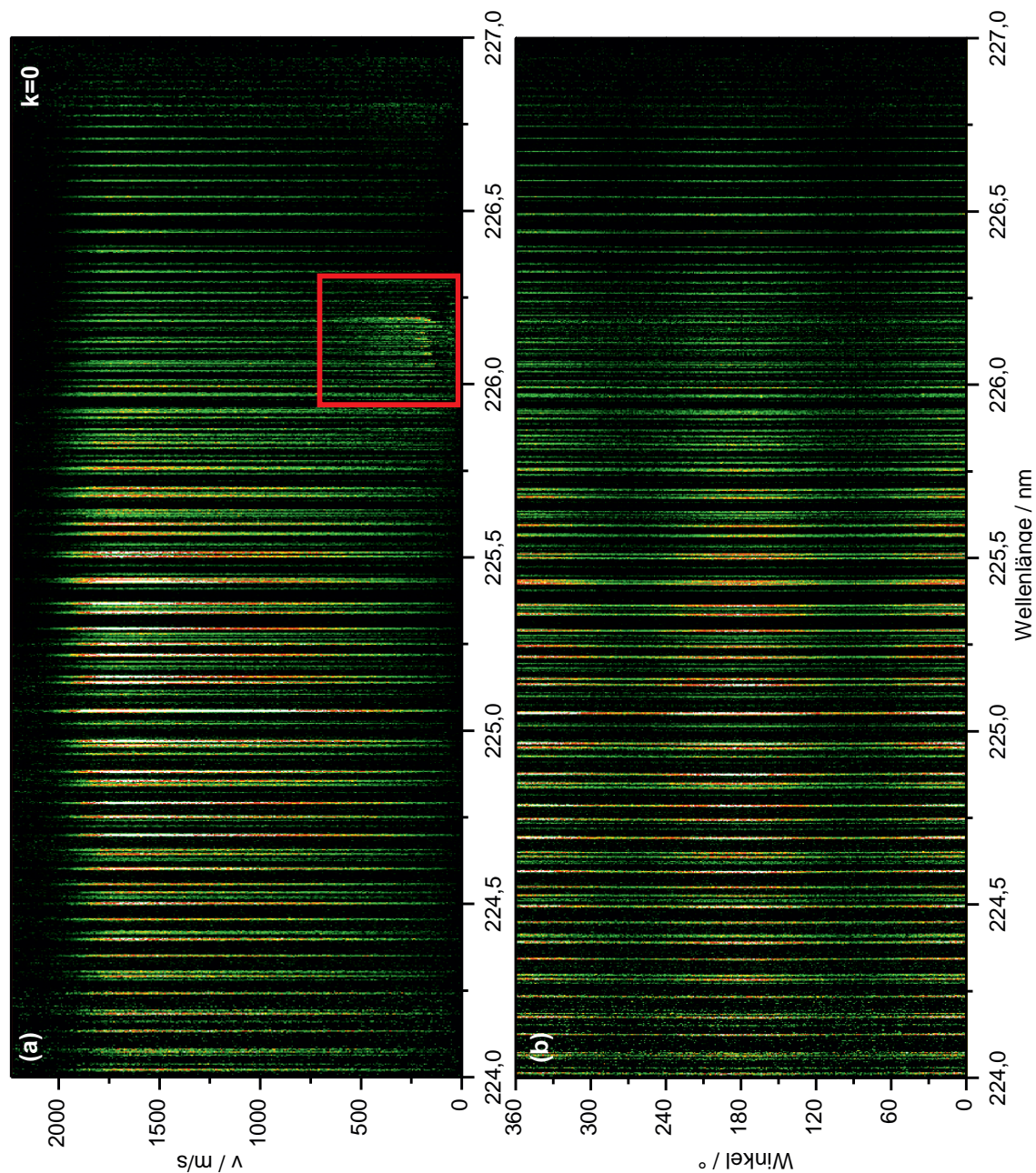


Abb. A.13: Gekühltes Probengefäß, Teil 3

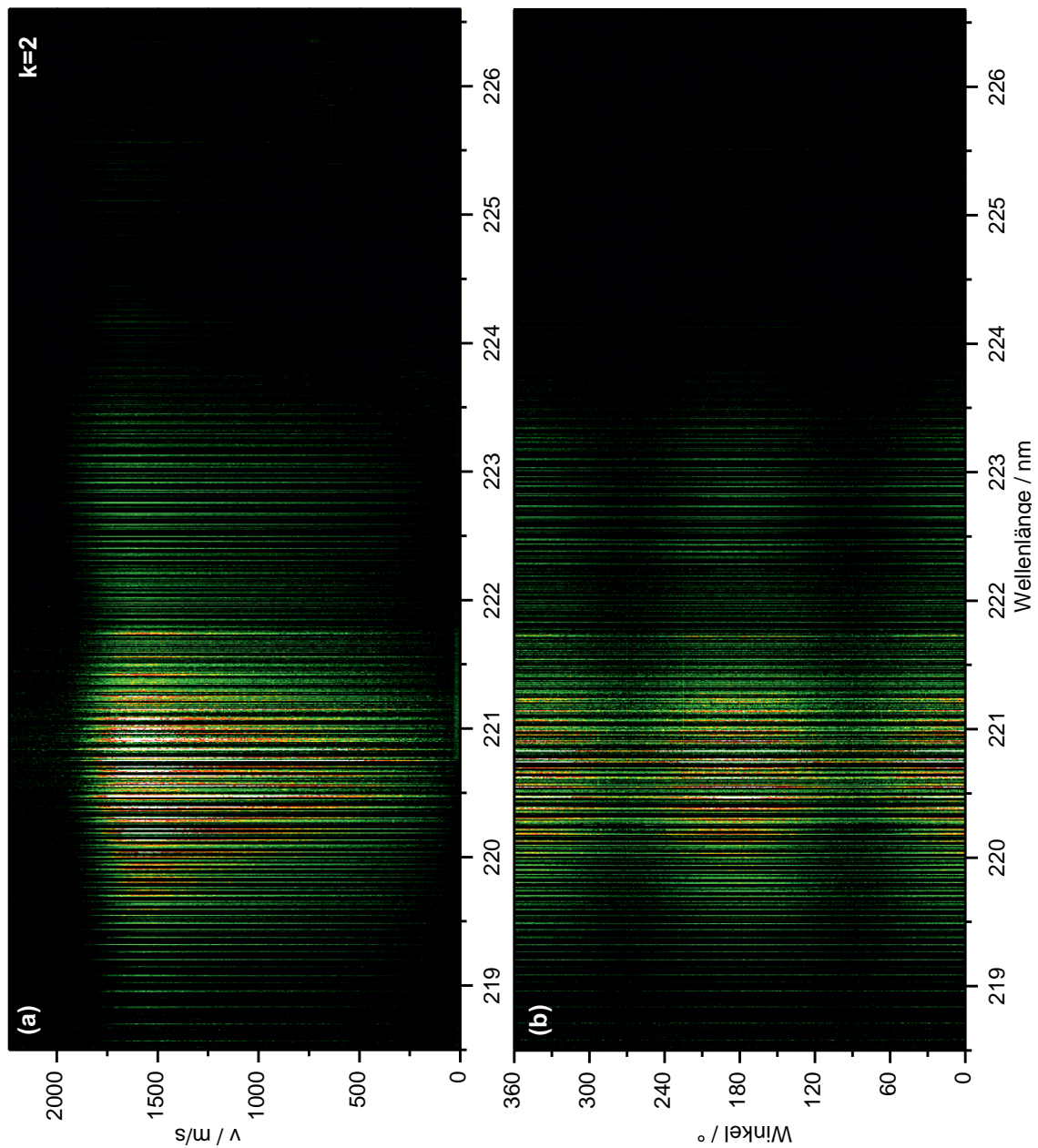
## A.2 Abbildungen

### A.2.1 t-Butylnitrit



**Abb. A.14:** Ion-Maps von NO aus der Photolyse von TBN am  $k = 0$  Peak im UV-Spektrum.

(a)  $r$ - $\lambda$ -Map. (b)  $\alpha$ - $\lambda$ -Map mit negativer Anisotropie. Das mit einem roten Rechteck gekennzeichnete Signal stammt aus einer systembedingten fehlerhaften Hintergrundkorrektur und wird für die Auswertung ausgeblendet.



**Abb. A.15:** Ion-Maps von NO aus der Photolyse von TBN am  $k = 2$  Peak im UV-Spektrum. (a)  $r$ - $\lambda$ -Map. Es existieren zwei Signalbeiträge, die mit Kanal I (große  $v$ ) und Kanal II (kleine  $v$ ) bezeichnet werden. (b) Korrespondierendes  $\alpha$ - $\lambda$ -Map. Das intensivere Kanal I Signal besitzt, ersichtlich aus dem Intensitätsmuster, durchgehend negative Anisotropieparameter.

## A.3 Tabellen

### A.3.1 Simulationen

Spannungsteilerverhältnisse		$D_{\min}/\mu\text{m}$	Bemerkung
$\frac{U_R}{U_E}$	$\frac{U_E}{U_L}$		
1,22	2,4	57,927	
1,22	2,405	54,839	
1,22	2,425	43,348	
1,22	2,45	25,211	
1,22	2,455	21,82	
1,22	2,475	14,74	
1,22	2,4937	7	l.M.
1,22	2,5	7,806	
1,22	2,505	7,998	g.T
1,22	2,525	15,466	g.T.
1,22	2,55	32,129	g.T.
1,22	2,555	36,148	g.T.
1,22	2,575	47,59	g.T.
1,22	2,6	58,236	g.T.
1,225	2,4	136,998	
1,225	2,425	121,052	
1,225	2,45	105,716	
1,225	2,475	93,577	
1,225	2,5	77,068	
1,225	2,505	73,777	
1,225	2,525	60,174	
1,225	2,55	46,639	
1,225	2,555	44,866	
1,225	2,575	35,606	
1,225	2,6	22,892	

$\frac{U_R}{U_E}$	$\frac{U_E}{U_L}$	$D_{\min}/\mu\text{m}$	Bemerkung
1,225	2,605	19,431	
1,225	2,619	9	l.M.
1,225	2,625	12,708	g.T.
1,225	2,65	8,8863	g.T.
1,225	2,655	8,993	g.T.
1,225	2,675	17,718	g.T.
1,225	2,7	29,52	g.T.
1,23	2,6	97,527	
1,23	2,605	95,301	
1,23	2,625	85,979	
1,23	2,65	77,423	
1,23	2,655	72,483	
1,23	2,675	62,256	
1,23	2,7	46,974	
1,23	2,705	44,12	
1,23	2,725	34,242	
1,23	2,75	24,09	
1,23	2,755	21,895	
1,23	2,775	12,767	
<b>1,23</b>	<b>2,7942</b>	<b>2</b>	<b>g.M.</b>
1,23	2,8	1,279	g.T.
1,23	2,805	2,626	g.T.
1,23	2,825	12,816	g.T.
1,23	2,85	23,685	g.T.
1,23	2,855	25,629	g.T.
1,23	2,875	32,392	g.T.
1,23	2,9	42,885	g.T.
1,235	2,7	125,528	
1,235	2,725	114,205	

$\frac{U_R}{U_E}$	$\frac{U_E}{U_L}$	$D_{\min}/\mu\text{m}$	Bemerkung
1,235	2,75	102,997	
1,235	2,755	100,402	
1,235	2,775	88,842	
1,235	2,8	76,367	
1,235	2,805	74,046	
1,235	2,825	66,446	
1,235	2,85	56,01	
1,235	2,855	53,768	
1,235	2,875	44,792	
1,235	2,9	32,198	
1,235	2,905	29,708	
1,235	2,925	20,819	
1,235	2,95	11,161	
1,235	2,955	9,407	
1,235	2,9688	4	l.M.
1,235	2,975	5,225	g.T.
1,235	3	7,27	g.T.
1,235	3,005	8,645	g.T.
1,235	3,025	18,06	g.T.
1,235	3,05	29,786	g.T.
1,235	3,055	31,933	g.T.
1,235	3,075	39,662	g.T.
1,235	3,1	48,313	g.T.
1,24	2,8	154,76	g.T.
1,24	2,825	144,091	
1,24	2,85	132,206	
1,24	2,875	119,467	
1,24	2,9	109,063	
1,24	2,905	107,31	

$\frac{U_R}{U_E}$	$\frac{U_E}{U_L}$	$D_{\min}/\mu\text{m}$	Bemerkung
1,24	2,925	99,662	
1,24	2,95	89,519	
1,24	2,955	87,67	
1,24	2,975	70,033	
1,24	3	66,906	
1,24	3,005	64,427	
1,24	3,025	56,243	
1,24	3,05	47,13	
1,24	3,055	45,563	
1,24	3,075	39,595	
1,24	3,1	30,96	
1,24	3,105	28,824	
1,24	3,125	21,288	
1,24	3,1491	10	l.M.
1,24	3,15	9,681	g.T.
1,24	3,155	8,336	g.T.
1,24	3,175	4	g.T.
1,24	3,2	8,8875	g.T.
1,24	3,205	10,695	g.T.
1,24	3,225	17,241	g.T.
1,24	3,25	24,336	g.T.
1,24	3,255	25,884	g.T.
1,24	3,275	32,097	g.T.
1,24	3,3	41,591	g.T.

**Tab. A.1:** Optimierung der Spannungs-Teilverhältnisse zwischen Repeller  $U_R$ , Extraktor  $U_E$  und Lens  $U_L$ . Begriffserklärung: g.T.: Gekreuzte Ionen-Trajektorien. l.M.: Lokales Minimum unter der Nebenbedingung, dass keine Kreuzung auftritt. g.M.: Globales Minimum und Optimum der Ionen-Optik.



Abzugsspannung $U_R/\text{kV}$	Flugzeit	
	$t_{\text{TOF}}/\mu\text{s}$	$\Delta t_{\text{TOF}}/10^{-4} \cdot \mu\text{s}$
0,5	10,5	5,1
1	7,44	3,4
1,5	6,08	3,5
2	5,26	1,5
2,5	4,71	0,9
3	4,30	1,6
3,5	3,98	1,6
4	3,72	1,8
4,5	3,51	1,4
5	3,33	1,0
0,5	10,5	5,1
1	7,44	3,4
1,5	6,08	3,5
2	5,26	1,5
2,5	4,71	0,9
3	4,30	1,6
3,5	3,98	1,6
4	3,72	1,8
4,5	3,51	1,4
5	3,33	1,0
5,5	3,17	0,2
6	3,04	0,5
6,5	2,92	0,5
7	2,81	0,4
7,5	2,72	0,3
8	2,63	0,3
8,5	2,55	0,3
9	2,48	0,4

$U_R/\text{kV}$	$t_{\text{TOF}}/\mu\text{s}$	$\Delta t_{\text{TOF}}/10^{-4} \cdot \mu\text{s}$
9.5	2,41	0,4
10	2,35	0,5

**Tab. A.2:** Flugzeit vs. Ionenmasse: Für  $\text{NO}^+$  Ionen simulierte Flugzeiten bei unterschiedlichen Abzugsspannungen  $U_R$ .

### A.3.2 Kalibrierung & Charakterisierung

Spannungsteilerverhältnisse		$\sigma/\text{Pixel}$	Bemerkung
$\frac{U_R}{U_E}$	$\frac{U_E}{U_L}$		
1,2300	3,0000	3,74	
1,2300	3,1000	3,76	
1,2300	3,2000	4,39	
1,2300	3,2634	4,87	
1,2400	2,9000	3,09	
1,2400	3,0000	2,74	
1,2400	3,1000	2,80	
1,2400	3,2000	3,06	
1,2400	3,2634	3,33	
1,2450	2,9000	3,13	
1,2450	3,0000	2,83	
1,2450	3,1000	2,65	
1,2450	3,2000	2,64	
1,2450	3,2634	2,67	
1,2472	3,2367	2,54	
1,2473	3,0000	3,61	
1,2473	3,1000	3,07	
1,2473	3,2367	2,62	
1,2473	3,2634	2,90	
1,2475	3,2592	2,49	
			<b>Optimum</b>

$\frac{U_R}{U_E}$	$\frac{U_E}{U_L}$	$\sigma/\text{Pixel}$	Bemerkung
1,2475	3,2593	2,67	
1,2500	2,9000	3,70	
1,2500	3,0000	3,41	
1,2500	3,1000	3,38	
1,2500	3,2000	3,10	
1,2500	3,2560	2,93	

**Tab. A.3:** Experimentelle Optimierung der Spannungs-Teilverhältnisse zur Ermittlung der Abbildungscharakteristik der Ionen-Optik.

Abzugsspannung $U_R/\text{kV}$	$\sqrt{\frac{m(\text{NO})}{U_R \cdot q}} / 10^{-5} \cdot \sqrt{\frac{kg}{V \cdot C}}$	Flugzeit $t_{\text{TOF}}/\mu\text{s}$
0,5	2,50	11,86
1,0	1,76	8,59
1,5	1,44	7,17
2,0	1,25	6,33
2,5	1,12	5,75
3,0	1,02	5,33
3,5	0,94	4,99
4,0	0,88	4,73
4,5	0,83	4,51
5,0	0,79	4,34
5,5	0,75	4,17
6,0	0,72	4,03
6,5	0,69	3,91
7,0	0,67	3,82
7,5	0,64	3,70
8,0	0,62	3,62

**Tab. A.4:** Experimentelle Bestimmung der Flugzeit-Charakteristik bei unterschiedlichen Abzugsspannungen  $U_R$  zur Kalibrierung des MCP-Detektors.

$E_{\text{Ph}}$ $/\text{cm}^{-1}$	$U_R$ $/\text{kV}$	Rotations- zweig	$j''$	$v'$	$v''$	$E_{\text{int}}(\text{NO})$ $/\text{cm}^{-1}$	$r_{\text{rms}}$ $/\text{Pixel}$	$v_{\text{rms}}$ $/\frac{\text{m}}{\text{s}}$	$k$ $/\frac{\sqrt{\frac{\text{As}}{\text{kmol}}}}{\text{Pixel}}$
44348,7	0,5	R <sub>21</sub>	12,5	0	0	221,2	249,6	930,9	0,9136
44304,1	0,5	R <sub>11</sub> /Q <sub>21</sub>	13,5	0	0	266,3	246,1	917,3	0,9131
44315,0	0,5	R <sub>11</sub> /Q <sub>21</sub>	14,5	0	0	314,9	244,5	911,5	0,9133
44351,4	0,5	Q <sub>11</sub> /P <sub>21</sub>	17,5	0	0	480,6	239,3	891,3	0,9116
44270,0	0,5	Q <sub>11</sub> /P <sub>21</sub>	16,5	0	0	422,0	238,6	887,9	0,9125
44479,3	0,5	R <sub>21</sub>	20,5	0	0	676,5	236,3	880,3	0,9129
44289,0	0,5	Q <sub>11</sub> /P <sub>21</sub>	18,5	0	0	542,5	233,9	871,6	0,9130

$E_{\text{Ph}}$ / $\text{cm}^{-1}$	$U_{\text{R}}$ / $\text{kV}$	Rotations- zweig	$j''$	$v'$	$v''$	$E_{\text{int}}(\text{NO})$ / $\text{cm}^{-1}$	$r_{\text{rms}}$ / Pixel	$v_{\text{rms}}$ / $\frac{\text{m}}{\text{s}}$	$k$ / $\sqrt{\frac{\text{As}}{\text{kmol}}}$ Pixel
44299,9	0,5	$Q_{11}/P_{21}$	19,5	0	0	607,8	231,5	862,8	0,9126
44130,9	0,5	$P_{22}/Q_{21}$	15,5	0	0	918,2	228,8	845,9	0,9161
44736,2	0,5	$Q_{11}/P_{21}$	16,5	1	1	2292,5	168,8	631,6	0,9167
44765,5	0,5	$Q_{11}/P_{21}$	19,5	1	1	2476,5	158,3	596,2	0,9226
44636,4	0,5	$P_{22}/Q_{12}$	20,5	1	1	2683,3	135,8	500,8	0,9328
44645,6	0,5	$P_{22}/Q_{12}$	21,5	1	1	2756,27	130,4	483,0	0,9392
44811,9	0,5	$Q_{11}/P_{21}$	23,5	1	1	2768,2	142,0	535,2	0,9233
44838,0	0,5	$Q_{11}/P_{21}$	25,5	1	1	2934,1	131,7	497,1	0,9247
44852,9	0,5	$Q_{11}/P_{21}$	26,5	1	1	3022,0	125,9	476,0	0,9262
45168,9	0,5	$R_{11}/Q_{21}$	6,5	2	2	3741,9	86,6	344,3	0,9739
45179,6	0,5	$R_{11}/Q_{21}$	7,5	2	2	3766,5	84,5	338,5	0,9813
45182,8	0,5	$R_{11}/Q_{21}$	8,5	2	2	3794,3	81,7	328,1	0,9792
45233,7	0,5	$R_{21}$	9,5	2	2	3825,4	84,1	336,2	0,9838
45246,2	0,5	$R_{11}/Q_{21}$	10,5	2	2	3859,8	81,3	326,8	0,9849
45207,9	0,5	$R_{11}/Q_{21}$	11,5	2	2	3897,5	71,7	292,6	0,9996
45217,2	0,5	$R_{11}/Q_{21}$	12,5	2	2	3938,5	67,4	276,9	1,0065
45227,8	0,5	$R_{11}/Q_{21}$	13,5	2	2	3982,7	61,5	259,2	1,0325

**Tab. A.5:** Tabelle der zur Kalibrierung der VMI-Apparatur verwendeten Ion-Imaging aus der Photolyse von  $\text{NO}_2$  in  $\text{NO}(^2\Pi_{\frac{1}{2},\frac{3}{2}}, v'', j'')$  und  $\text{O}(^1\text{D}_2)$ . Alle Daten vor dem Doppelstrich lassen sich aus dem Experiment bzw. aus den in [93] gelisteten Daten gewinnen (s. Kap. 7). Die Berechnung von  $k$  erfolgt durch den linearen Ansatz aus Gl. 8.7.

### A.3.3 NO<sub>2</sub>

$E_{\text{Ph}}$ /cm <sup>-1</sup>	$v''$	$E_{\text{int}}(\text{NO})$ /cm <sup>-1</sup>	$E_{\text{kin}}(\text{NO})$ /cm <sup>-1</sup>	$v_{\text{fwhm}}$ / $\frac{\text{m}}{\text{s}}$	$\beta$
44349	0	221	1087	13	1,4
44304	0	266	1054	13	1,3
44315	0	315	1042	13	1,3
44351	0	481	996	13	1,2
44270	0	422	989	14	1,2
44479	0	677	972	16	1,0
44289	0	543	953	13	1,0
44300	0	608	934	13	1,0
44131	0	918	918	13	1,3
44736	1	2293	500	13	1,0
44766	1	2477	446	13	0,9
44636	1	2683	335	15	0,7
44646	1	2756	313	13	0,7
44812	1	2768	359	14	0,5
44838	1	2934	310	18	0,3
44853	1	3022	284	15	0,2
45169	2	3742	149	14	1,6
45180	2	3767	144	15	1,6
45183	2	3794	135	17	1,4
45234	2	3825	142	14	1,8
45246	2	3860	134	13	1,7
45208	2	3898	107	14	1,4
45217	2	3938	96	14	1,1
45229	2	3983	84	14	1,1

**Tab. A.6:** Zusammenfassung der VMI Experimente von Kanal I mit Sauerstoff im <sup>1</sup>D<sub>2</sub>-Zustand.

$E_{\text{Ph}}$ / $\text{cm}^{-1}$	$v''$	$E_{\text{int}}(\text{NO})$ / $\text{cm}^{-1}$	$E_{\text{kin}}(\text{NO})$ / $\text{cm}^{-1}$	$v_{\text{fwhm}}$ / $\frac{\text{m}}{\text{s}}$	$\beta$
43372	0	5639	4274	17	0,9
43408	0	5801	4242	17	0,9

**Tab. A.7:** Zusammenfassung der VMI Experimente von Kanal II mit Sauerstoff im  $^3P_j$ -Zustand.

### A.3.4 N-Nitrosopyrrolidin

#### A.3.4.1 Quantenchemische Rechnungen

Zustand	$\Delta E/\text{eV}$	$\nu/\text{cm}^{-1}$	$\lambda/\text{nm}$	f	Exp.
1	3,3241	26811	373,0	0,00150	373 nm $n\pi^*$
2	5,0342	40604	246,3	0,00026	
3	5,6259	45376	220,4	0,00243	
4	5,6685	45719	218,7	0,00382	
5	5,7864	46670	214,3	0,07205	230 nm $\pi\pi^*$
6	5,8667	47318	211,3	0,07829	230 nm $\pi\pi^*$
7	5,8914	47517	210,5	0,05347	208 nm $\pi\pi^*$
8	6,3895	51535	194,0	0,00915	
9	6,4255	51825	193,9	0,00252	
10	6,4876	52326	191,1	0,00136	

**Tab. A.8:** Anregungsenergien und Oszillatorstärken der untersten 10 Übergänge in NNP<sub>y</sub>, berechnet mit TD-DFT/aug-cc-pVDZ [177]. Die letzte Spalte beinhaltet die experimentellen Maxima.

System	Zustand	CASSCF	MC-QDPT2	Einheit
NNPy (opt.)	S <sub>0</sub>	-339,977526	-341,003878	H
	S <sub>1</sub>	-339,844473	-340,879461	H
NNPy, $R = 8,4 \text{ \AA}$	S <sub>0</sub>	-339,937425	-340,938609	H
	S <sub>1</sub>	-339,937374	-340,938482	H
$D_0$		8801	14325	cm <sup>-1</sup>
$\Delta(S_1 - S_0)$		29202	27306	cm <sup>-1</sup>
Py-Radikal	(1) <sup>2</sup> B	-210,656476	-211,307736	H
	(1) <sup>2</sup> A	-210,591800	-211,242768	H
$\Delta((1)^2A - (1)^2B)$		14195	14259	cm <sup>-1</sup>

**Tab. A.9:** Energien des elektronischen Grund- und ersten angeregten Zustands von NNPY und Py aus CASSCF bzw. MC-QDPT2 Rechnungen [177]. Energiedifferenzen sind in cm<sup>-1</sup>, alle anderen Werte in Hartree angegeben



A.3.4.2 Photolyse im  $S_1$ 

## Clusterbeitrag

$E_{\text{int}}(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$	$p_{\text{stag}}/\text{bar}$	$\frac{A_M}{A_{\text{ges}}}$	$\frac{A_M}{A_{\text{ges}}}$
266	2	0,47	0,53
315		0,49	0,51
422		0,48	0,52
481		0,51	0,49
543		0,69	0,31
608		0,54	0,46
676		0,58	0,42
749		0,62	0,38
823		0,77	0,23
1159		0,69	0,31
1251		1	0
1347		0,67	0,33
1763		0,95	0,05
1875		1	0
1991		1	0
266	1	0,56	0,44
	2	0,47	0,53
	2,8	0,33	0,67

**Tab. A.10:** Zusammenfassung der Untersuchungen zur Bildung von NNPy Clustern.

## Velocity-Map Ion-Images

$E_{\text{Ph}}/\text{cm}^{-1}$	$v''$	$E_{\text{int}}(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$	$E_{\text{kin}}(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$	$v_{\text{fwhm}}(\text{NO})/\frac{\text{m}}{\text{s}}$	$\beta$
25773	0	315	5655	154	-1
	0	422	5587	139	-0,92
	0	481	5592	137	-0,96
	0	543	5597	116	-0,96
	0	608	5498	132	-0,94
	0	677	5472	137	-0,98
	0	749	5472	131	-0,94
	0	824	5550	129	-0,94
	0	1159	5364	122	-0,95
	0	1251	5359	95	-0,91
	0	1347	5288	119	-1
	0	1763	5031	138	-0,86
	0	1875	4987	117	-0,88
	0	1991	5081	91	-0,98
26810	0	315	5634	138	-0,87
	0	422	5467	145	-0,81
	0	481	5581	152	-0,81
	0	543	5592	160	-0,93
	0	608	5503	156	-0,81
	0	677	5508	152	-0,84
	0	749	5421	148	-0,81
	0	824	5493	154	-0,82
	0	1159	5333	142	-0,79
	0	1251	5344	123	-0,81
	0	1347	5242	152	-0,76
	0	1763	4997	160	-0,76
	0	1875	5012	145	-0,77

$E_{\text{Ph}}/\text{cm}^{-1}$	$v''$	$E_{\text{int}}(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$	$E_{\text{kin}}(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$	$v_{\text{fwhm}}(\text{NO})/\frac{\text{m}}{\text{s}}$	$\beta$
	0	1991	5027	141	-0,80
27778	0	266	5792	172	-0,89
	0	315	5718	167	-0,90
	0	422	5686	144	-0,89
	0	481	5634	161	-0,76
	0	543	5613	172	-0,81
	0	608	5534	159	-0,64
	0	676	5519	170	-0,70
	0	749	5524	159	-0,77
	0	824	5488	168	-0,79
	0	1159	5323	173	-0,63
	0	1251	5202	202	-0,81
	0	1347	5242	170	-0,63
	0	1875	4933	190	-0,88
	0	1991	4957	196	-0,87
	0	1763	5101	172	-0,81

**Tab. A.11:** Zusammenfassung der VMI Experimente von NNPy im  $S_1$ -Zustand.

#### A.3.4.3 Photolyse im $S_2$

$E_{\text{Ph}}/\text{cm}^{-1}$	$v''$	$E_{\text{int}}(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$	$E_{\text{kin}}(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$	$v_{\text{fwhm}}(\text{NO})/\frac{\text{m}}{\text{s}}$	$\beta$
44303	0	326	7592	328	1,27
44289	0	543	7884	369	1,26
44499	0	749	8517	320	1,45
44268	0	890	9015	325	1,44
44387	0	1159	7868	369	1,25
44418	0	1347	7819	396	1,16
44504	0	1875	8242	388	1,32
44519	0	1991	8487	423	1,26

$E_{\text{Ph}}/\text{cm}^{-1}$	$v''$	$E_{\text{int}}(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$	$E_{\text{kin}}(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$	$v_{\text{fwhm}}(\text{NO})/\frac{\text{m}}{\text{s}}$	$\beta$
44326	0	2160	6701	478	0,98
44407	0	2110	9740	373	1,48
44430	0	2667	6845	470	0,84
44490	0	3023	7479	473	0,99

**Tab. A.12:** Zusammenfassung der VMI Experimente von Kanal I im  $S_2$ -Zustand.

$E_{\text{Ph}}/\text{cm}^{-1}$	$v''$	$E_{\text{int}}(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$	$E_{\text{kin}}(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$	$v_{\text{fwhm}}(\text{NO})/\frac{\text{m}}{\text{s}}$	$\beta$
44326	0	2160	10959	354	1,51
44430	0	2667	10876	303	1,62
44490	0	3023	10541	281	1,53

**Tab. A.13:** Zusammenfassung der VMI Experimente von Kanal II im  $S_2$ -Zustand.

### A.3.5 t-Butylnitrit

#### A.3.5.1 Clusterbildung

$j''$	$p_{\text{stag}}/\text{bar}$	$t_{\text{Delay}}/\mu\text{s}$	K1		K2
			$\sigma/\frac{\text{m}}{\text{s}}$	$\beta$	$\frac{A_{\text{K2}}}{A_{\text{ges}}}$
15,5	0,4	0	166	0,63	0,0303
		110	288	0,6	0,4291
	1,0	0	286	0,17	0,7378
		110	452	0	0,7625
	1,5	0	453	0,08	0,6996
		50	451	0,02	0,753
48,5	0,4	0	137	0,88	0
		190	162	0,85	0,0409
		340	154	0,89	0,0319
	1,0	0	137	0,90	0
		170	257	0,74	0,1477

$j''$	$p_{\text{stag}}/\text{bar}$	$t_{\text{Delay}}/\mu\text{s}$	K1		K2
			$\sigma/\frac{\text{m}}{\text{s}}$	$\beta$	$\frac{A_{K2}}{A_{\text{ges}}}$
	1,5	0	137	0,87	0
		100	258	0,72	0,1701
		190	269	0,71	0,1791

**Tab. A.14:** Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse zur Untersuchung von Clusterbildung bei TBN. Die Delay-Zeiten  $t_{\text{Delay}}$  sind auf die jeweiligen Expansionsbedingungen angepasst und spiegeln Bereiche im Molekularstrahl wider, in denen vergleichbare Bedingungen herrschen. K1: Komponente 1; K2: Komponente 2.

### A.3.5.2 Photolyse im $S_1$

$E_{\text{Ph}}/\text{cm}^{-1}$	$v''$	$E_{\text{int}}(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$	$E_{\text{kin}}(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$	$v_{\text{fwhm}}(\text{NO})/\frac{\text{m}}{\text{s}}$	$\beta$
25126	0	890	4227	130	-1
	0	1159	4142	140	-1
	0	1347	4111	131	-1
	0	1548	4047	125	-1
	0	1991	3984	116	-1
	0	2110	3940	116	-1
26247	0	315	4348	136	-0,99
	0	608	4404	136	-0,95
	0	890	4362	127	-1
	0	1159	4313	120	-1
	0	1347	4261	116	-1
	0	1991	4101	114	-0,98
	1	2476	4111	131	-1
	1	3172	3934	116	-1
	1	3408	3855	110	-1
	1	3620	3822	103	-1

$E_{\text{Ph}}/\text{cm}^{-1}$	$v''$	$E_{\text{int}}(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$	$E_{\text{kin}}(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$	$v_{\text{fwhm}}(\text{NO})/\frac{\text{m}}{\text{s}}$	$\beta$
	1	3845	3750	107	-1
27345	1	2476	4234	147	-1
	1	3172	4088	139	-0,87
	1	3620	3888	122	-1
	1	3845	3815	119	-0,98
	2	4317	3793	116	-1
	2	5006	3638	116	-0,74
	2	5041	3641	113	-0,85
	2	5341	3518	110	-0,94
	2	5672	3416	110	-1
	2	5908	3376	104	-0,98

**Tab. A.15:** Zusammenfassung der VMI Experimente von Kanal I im  $S_1$ -Zustand.

$E_{\text{Ph}}/\text{cm}^{-1}$	$v''$	$E_{\text{int}}(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$	$E_{\text{kin}}(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$	$v_{\text{fwhm}}(\text{NO})/\frac{\text{m}}{\text{s}}$	$\beta$
26247	0	315	235	17	0,78
	0	608	107	17	0,79
	0	890	65	24	0,22 <sup>a</sup>

**Tab. A.16:** Zusammenfassung der VMI Experimente von Kanal II im  $S_1$ -Zustand. <sup>a</sup> Fehlerbehaftet.

### A.3.5.3 Photolyse im $S_2$

$E_{\text{Ph}}/\text{cm}^{-1}$	$v''$	$E_{\text{int}}(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$	$E_{\text{kin}}(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$	$v_{\text{fwhm}}(\text{NO})/\frac{\text{m}}{\text{s}}$	$\beta$
44464	0	4172	8875	137	0,88
44529	0	4690	8550	158	0,86
44529	0	4690	8555	165	0,88
45031	0	5017	8786	134	0,6
44790	0	6638	8615	135	0,81

$E_{\text{Ph}}/\text{cm}^{-1}$	$v''$	$E_{\text{int}}(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$	$E_{\text{kin}}(\text{NO})/\text{cm}^{-1}$	$v_{\text{fwhm}}(\text{NO})/\frac{\text{m}}{\text{s}}$	$\beta$
44819	0	6850	8544	137	0,81
43655	1	6189	7976	153	0,8
43493	1	8412	7735	170	0,7
44173	1	9279	7797	151	0,8
43775	1	9964	7452	160	0,66
44369	1	10465	7616	138	0,72

**Tab. A.17:** Zusammenfassung der VMI Experimente im  $S_2$ -Zustand.

# Literaturverzeichnis

- [1] R. Schinke, *Photodissociation Dynamics: Spectroscopy and Fragmentation of Small Polyatomic Molecules I*, Cambridge University Press, 1993.
- [2] Editor: A. G. Suits und R. E. Continetti, *Imaging in Chemical Dynamics*, American Chemical Society, 2001.
- [3] Editor: B. Whitaker, *Imaging in Molecular Dynamics - Technology and Applications*, Cambridge University Press, 2003.
- [4] D. Chandler und P. Houston, *J. Chem. Phys.*, 1987, **87**(2), 1445–1447.
- [5] A. T. J. B. Eppink und D. H. Parker, *Rev. Sci. Instrum.*, 1997, **68**(9), 3477–3484.
- [6] A. F. Schmaunz *Untersuchung der Photodissoziation von NO<sub>2</sub> und t-BuSNO mit VMII und 3d-REMPI-Spektroskopie* Dissertation, Universität Regensburg, 2010.
- [7] A. Schmaunz, U. Kensy, A. Slenczka und B. Dick, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 7115–7119.
- [8] T. Obernhuber *Aufbau einer Velocity-Map Ion-Imaging Apparatur und Messungen zur Photodissoziation von Nitrosobenzol und t-Butylnitrit* Dissertation, Universität Regensburg, 2003.
- [9] H. Okabe, *Photochemistry of Small Molecules*, John Wiley and Sons Inc., 1978.
- [10] R. P. Wayne, *Chemistry Of Atmospheres: An Introduction To The Chemistry Of The Atmospheres Of Earth, The Planets, And Their Satellites*, Oxford University Press, 2000.



- 
- [11] S. S. Hecht, *Chem. Res. Toxicol.*, 1998, **11**(6), 559–603.
- [12] D. R. Herschbach; *Advances in Chemical Physics - Molecular Beams*, Vol. 10; Wiley, Chichester, UK, 1966.
- [13] D. R. Herschbach, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1973, **55**, 233–251.
- [14] R. N. Zare und D. R. Herschbach, *Proc. IEEE*, 1963, **51**(1), 173–182.
- [15] C. Jonah, *J. Chem. Phys.*, 1970, **55**(4), 1915–1922.
- [16] G. Busch und K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**(7), 3638–3654.
- [17] V. P. Hradil, T. Suzuki, S. A. Hewitt, P. L. Houston und B. J. Whitaker, *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**(6), 4455–4463.
- [18] T. J. Obernhuber, U. Kensy und B. Dick, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 2799–2806.
- [19] C. H. Greene und R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, 1983, **78**(11), 6741–6753.
- [20] P. L. Houston, *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**(21), 5388–5397.
- [21] D. A. Case, G. M. McClelland und D. R. Herschbach, *Mol. Phys.*, 1978, **35**(2), 541–573.
- [22] M. N. R. Ashfold, N. H. Nahler, A. J. Orr-Ewing, O. P. J. Vieuxmaire, R. L. Toomes, T. N. Kitsopoulos, I. A. Garcia, D. A. Chestakov, S.-M. Wuc und D. H. Parker, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **6**(25), 26–53.
- [23] W. C. Wiley und I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.*, 1955, **26**(12), 1150–1157.
- [24] W. S. Boyle und G. E. Smith, *Bell. Syst. Tech. J.*, 1970, **49**, 587–593.
- [25] B.-Y. Chang, R. C. Hoetzlein, J. A. Mueller, J. D. Geiser und P. L. Houston, *Rev. Sci. Instrum.*, 1998, **69**(4), 1665–1670.
- [26] C. R. Gebhardt, T. P. Rakitzis, P. C. Samartzis, V. Ladopoulos und T. N. Kitsopoulos, *Rev. Sci. Instrum.*, 2001, **72**(10), 3848–3853.

- [27] L. Dinu, A. T. J. B. Eppink, F. Rosca-Pruna, H. L. Offerhaus, W. J. van der Zande und M. J. J. Vrakking, *Rev. Sci. Instrum.*, 2002, **73**(12), 4206–4213.
- [28] K. Tonokura und T. Suzuki, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **224**(1-2), 1–6.
- [29] D. Townsend, M. P. Minitti und A. G. Suits, *Rev. Sci. Instrum.*, 2003, **74**(4), 2530–2539.
- [30] D. A. Chestakov, S.-M. Wu, G. Wu, D. H. Parker, A. T. J. B. Eppink und T. N. Kitsopoulos, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**(39), 8100–8105.
- [31] J. J. Lin, J. Zhou, W. Shiu und K. Liu, *Rev. Sci. Instrum.*, 2003, **74**(4), 2495–2500.
- [32] R. L. Toomes, P. C. Samartzis, T. P. Rakitzis und T. N. Kitsopoulos, *Chem. Phys.*, 2004, **301**(2-3), 209–212.
- [33] T. Kinugawa und T. Arikawa, *J. Chem Phys.*, 1992, **96**(6), 4801–4804.
- [34] Editor: R. Campargue, *In Atomic and Molecular Beams - The state of the Art 2000*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2001.
- [35] A. J. R. Heck und D. W. Chandler, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1995, **16**, 335–372.
- [36] M. N. R. Ashfold, G. A. King, D. Murdock, M. G. D. Nix, T. A. A. Oliver und A. G. Sage, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**(6), 1218–1238.
- [37] D. H. Levy, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1980, **31**, 1197–225.
- [38] W. Demtröder, *Laserspektroskopie - Grundlagen und Techniken*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 4 ed., 2004.
- [39] D. R. Miller, *Atomic and Molecular Beam Methods*, Oxford University Press, 1988.
- [40] R. E. Smalley, L. Wharton und D. H. Levy, *Acc. Chem. Res.*, 1977, **10**(4), 139–145.

- [41] W. R. Gentry, *Atomic and Molecular Beam Methods*, Oxford University Press, 1988.
- [42] U. Even, J. Jortner, D. Noy, N. Lavie und C. Cossart-Magos, *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**(18), 8068–8071.
- [43] Editor: R. Fausto, *Low Temperature Molecule Spectroscopy*, Kluwer Academic Press, Dordrecht, 1996.
- [44] Editor: G. Scoles, *Atomic and Molecular Beam Methods*, Oxford University Press, 1988.
- [45] D. H. Levy, *Spektrum der Wissenschaft*, 1984, **4**, 74–83.
- [46] M. Ito, T. Ebata und N. Mikami, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1988, **39**, 123–147.
- [47] A. Amirav, U. Even und J. Jortner, *J. Chem. Phys.*, 1979, **71**(5), 2319–2322.
- [48] B. B. Champagne, J. F. Pfanstiel, D. F. Plusquellic, D. W. Pratt, W. M. Van Herpen und W. L. Meert, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**(1), 6–8.
- [49] R. A. Larsen, S. K. Neoh und D. R. Herschbach, *Rev. Sci. Instrum.*, 1974, **45**(12), 1511–1516.
- [50] S. Wolf und H. Helm, *Phys. Rev. A*, 1997, **56**(6), R4385–R4388.
- [51] D. H. Parker, R. F. Delmdahl, B. Bakker und H. P. Loock, *J. Chin. Chem. Soc.*, 2001, **48**(3), 327–332.
- [52] A. I. Chichinin, T. S. Einfeld, C. Maul und K.-H. Gericke, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **390**(1-3), 50–54.
- [53] A. E. Pomerantz und R. N. Zare, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **370**(3-4), 515–521.
- [54] J. F. Black und I. Powis, *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**(7), 3986–3992.
- [55] J. W. Hudgens, T. G. DiGiuseppe und M. C. Lin, *J. Chem. Phys.*, 1983, **79**(2), 571–582.

- [56] L. J. Butler und D. M. Neumark, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**(31), 12801–12816.
- [57] I. Powis und J. F. B. Black, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**(6), 2461–2470.
- [58] M. Nolde, K.-M. Weitzel und C. M. Western, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 1527–1532.
- [59] G. S. Hust und M. G. Payne, *Principles and Applications of Resonance Ionisation Spectroscopy*, Institute of Physics Publishing, 1988.
- [60] A. Schmaunz, U. Kensy, A. Slenczka und B. Dick, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**(36), 9948–9962.
- [61] *Feinmechanische Werkstatt (Chemie & Pharmazie)*, Universität Regensburg.
- [62] *Elektronikwerkstatt (Chemie & Pharmazie)*, Universität Regensburg.
- [63] H. L. Offerhaus, C. Nicole, F. Lépine, C. Bordas, F. Rosca-Pruna und M. J. J. Vrakking, *Rev. Sci. Instrum.*, 2001, **72**(8), 3245.
- [64] E. Wrede, S. Laubach, S. Schulenburg, A. Brown, E. R. Wouters, A. J. Orr-Ewing und M. N. R. Ashfold, *J. Chem Phys.*, 2001, **114**(6), 2629–2646.
- [65] M. Szilagyi, *Proc. IEEE*, 1985, **73**(3), 412–418.
- [66] D. J. Manura und D. A. Dahl, *SIMION(TM) 8.0.4*, 2003-2007.
- [67] *Solid Edge V12*, number 12.00.00.66, EDS, 2002.
- [68] *Origin 7G SR4*, OriginLab, 1991-2002.
- [69] N. Yonekura, C. Gebauer, H. Kohguchi und T. Suzuki, *Rev. Sci. Instrum.*, 1999, **70**(8), 3265.
- [70] *Design und Layout von Dr. Uwe Kensy*, Universität Regensburg.
- [71] *LabView 7.1*, National Instruments, 2004.
- [72] *DaVis<sup>TM</sup> 6.4.2*, LaVision GmbH, Göttingen.

- [73] R. N. Bracewell, *The Fourier Transform and its Applications*, McGraw-Hill New York, 1978.
- [74] G. Pretzler, H. Jäger, T. Neger, H. Philipp und J. Woisetschläger, *Z. Naturforsch.*, 1992, **47a**, 955–970.
- [75] W. Castleman, *Digital Image Processing*, Prentice-Hall, London, 1979.
- [76] S. M. Candel, *Comput. Phys. Comm.*, 1981, **23**(4), 343–353.
- [77] L. M. Smith, D. R. Keefer und S. I. Sudharsanan, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1988, **39**(5), 367–373.
- [78] W. Press, S. Teukolsky, W. Vetterling und B. Flannery, *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
- [79] C. J. Dasch, *App. Opt.*, 1992, **31**(8), 1146–1152.
- [80] C. Bordas, F. Paulig, H. Helm und D. L. Huestis, *Rev. Sci. Instrum.*, 1996, **67**(6), 2257–2268.
- [81] J. Winterhalter, D. Maier, J. Honerkamp, V. Schyja und H. Helm, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**(23), 11187–11196.
- [82] S. Manzhos und H.-P. Looock, *Comp. Phys. Commun.*, 2003, **154**(1), 76–87.
- [83] M. J. J. Vrakking, *Rev. Sci. Instrum.*, 2001, **72**(11), 4084–4089.
- [84] S. Manzhos und H.-P. Looock, *Rev. Sci. Instrum.*, 2004, **75**(7), 2435–2445.
- [85] F. D. Nunes, J. Santos und M. E. Manso, *Rev. Sci. Instrum.*, 1999, **70**(1), 1047–1050.
- [86] V. Dribinski, A. Ossadtchi, V. A. Mandelshtam und H. Reisler, *Rev. Sci. Instrum.*, 2002, **73**(7), 2634–2642.
- [87] G. A. Garcia, L. Nahon und I. Powis, *Rev. Sci. Instrum.*, 2004, **75**(11), 4989–4996.

- [88] *Fit-Routine entwickelt von Prof. Dr. Bernhard Dick*, Universität Regensburg.
- [89] K. Levenberg, *Quart. Appl. Math.*, 1944, **2**, 164–168.
- [90] D. Marquardt, *SIAM J. Appl. Math.*, 1963, **11**, 431–441.
- [91] G. B. Dantzig, *Linear Programming and Extensions*, Princeton University Press, 1966.
- [92] J. Luque und D. Crosley, *LIFBASE: Database and Spectral Simulation Program (Version 1.5)*, SRI International Report MP 99-009, 1999.
- [93] G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Company New York, 1950.
- [94] H. Zacharias, R. Schmiedl und K. H. Welge, *Appl. Phys.*, 1980, **21**, 127–133.
- [95] D. C. Jacobs, R. J. Madix und R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, 1986, **85**(10), 5469–5479.
- [96] A. F. Holleman und N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Vol. 101, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1995.
- [97] R. N. Zare, *Angular Momentum. Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics*, John Wiley and Sons Inc., 1988.
- [98] J. P. Booth, S. L. Bragg und G. Hancock, *Chem. Phys. Lett.*, 1985, **113**(6), 509–514.
- [99] N. Goldstein, G. D. Greenblatt und J. R. Wiesenfeld, *Chem. Phys. Lett.*, 1983, **96**(4), 410–412.
- [100] H. W. Kroto, *Molecular Rotation Spectra*, John Wiley and Sons, London, 1975.
- [101] J. C. Miller und R. N. Compton, *J. Chem. Phys.*, 1986, **84**(2), 675–683.
- [102] I. Winkler, R. A. Stachnik, J. I. Steinfeld und S. M. Miller, *J. Chem. Phys.*, 1986, **85**(2), 890–899.

- [103] I. Winkler, R. Stachnik, J. Steinfeld und S. Miller, *Spectrochim. Acta Part A*, 1986, **42**(2-3), 339–342.
- [104] G. W. Bethke, *J. Chem. Phys.*, 1959, **31**(3), 662–668.
- [105] H. Zacharias, J. B. Halpern und K. H. Welge, *Chem. Phys. Lett.*, 1976, **43**(1), 41–44.
- [106] D. C. Jacobs und R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, 1986, **85**(10), 5457–5468.
- [107] M. Asscher, W. L. Guthrie, T. H. Lin und G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.*, 1982, **49**(1), 76–79.
- [108] M. Hippler und J. Pfab, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **243**(5-6), 500–505.
- [109] M. Brouard, R. Cireasa, A. P. Clark, T. J. Preston und C. Vallance, *J. Chem Phys.*, 2006, **124**(6), 064309–15.
- [110] I. Wilkinson und B. J. Whitaker, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.*, 2010, **106**, 274–304.
- [111] I. Wilkinson, M. P. de Miranda und B. J. Whitaker, *J. Chem Phys.*, 2009, **131**(5), 054308–19.
- [112] I. Wilkinson und B. J. Whitaker, *J. Chem Phys.*, 2008, **129**(15), 154312–15.
- [113] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure - III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1966.
- [114] R. S. Mulliken, *Rev. Mod. Phys.*, 1942, **14**(2-3), 204–215.
- [115] A. D. Walsh, *J. Chem. Soc.*, 1953, S. 2266–2288.
- [116] A. Jenouvrier, B. Coquart und M. F. Merienne, *J. Atmos. Chem.*, 1996, **25**(1), 21–32.
- [117] W. Schneider, G. K. Moortgat, G. S. Tyndall und J. P. Burrows, *J. Photochem. Photobiol. A*, 1987, **40**(2-3), 195–217.

- [118] J. W. Au und C. E. Brion, *Chem. Phys.*, 1997, **218**(1-2), 109–126.
- [119] A. E. Douglas und K. P. Huber, *Can. J. Phys.*, 1965, **43**(1), 74–81.
- [120] T. C. Hall Jr. und F. E. Blacet, *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**(11), 1745–1749.
- [121] M. F. Merienne, A. Jenouvrier, B. Coquart und J. P. Lux, *J. Atmos. Chem.*, 1997, **27**(3), 219–232.
- [122] A. C. Vandaele, C. Hermans, P. C. Simon, M. Carleer, R. Colin, S. Fally, M. F. Mérienne, A. Jenouvrier und B. Coquart, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 1998, **59**(3-5), 171–184.
- [123] G. E. Busch und K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**(7), 3626–3638.
- [124] C. Stevens, M. Swagel, R. Wallace und R. Zare, *Chem. Phys. Lett.*, 1973, **18**(4), 465–469.
- [125] C. G. Stevens und R. N. Zare, *J. Mol. Spectros.*, 1975, **56**(2), 167–187.
- [126] Y. Arasaki und K. Takatsuka, *Chem. Phys.*, 2007, **338**(2-3), 175–185.
- [127] A. Delon und R. Jost, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**(9), 4300–4308.
- [128] A. Delon, R. Jost und M. Lombardi, *J. Chem. Phys.*, 1991, **95**(8), 5701–5718.
- [129] C. F. Jackels und E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.*, 1976, **64**(7), 2908–2917.
- [130] V. Kurkal, P. Fleurat-Lessard und R. Schinke, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**(3), 1489–1501.
- [131] E. Leonardi und C. Petrongolo, *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**(24), 10066–10071.
- [132] S. J. Matthews, S. Willitsch und T. P. Softley, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 5656–5663.
- [133] M. Sanrey und M. Joyeux, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**(1), 014304–8.
- [134] R. A. Gangi und L. Burnelle, *J. Chem. Phys.*, 1971, **55**(2), 843–850.



- [135] K. Aoki, K. Hoshina und K. Shibuya, *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**(6), 2228–2235.
- [136] K. Shibuya, C. Terauchi, M. Sugawara, K. Aoki, K. Tsuji und S. Tsuchiya, *J. Mol. Structure*, 1997, **413-414**, 501–509.
- [137] F. Santoro und C. Petrongolo, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**(21), 9651–9657.
- [138] M. J. Bass, M. Brouard, A. P. Clark und C. Vallance, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**(19), 8723–8735.
- [139] I. Bezel, D. Stoljarov und C. Wittig, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**(49), 10268–10273.
- [140] A. Delon, S. Heilliette und R. Jost, *Chemical Physics*, 1998, **238**(3), 465–472.
- [141] A. Delon, F. Reiche, B. Abel, S. Y. Grebenshchikov und R. Schinke, *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**(45), 10374–10382.
- [142] S. Y. Grebenshchikov, C. Beck, H. Flothman, R. Schinke und S. Kato, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**(2), 619–632.
- [143] M. V. Ivanov, H. Zhu und R. Schinke, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**(5), 054304–12.
- [144] R. Jost, J. Nygård, A. Pasinski und A. Delon, *J. Chem Phys.*, 1996, **105**(3), 1287–1290.
- [145] S. Mahapatra, H. Köppel, L. S. Cederbaum, P. Stampfuß und W. Wenzel, *Chem. Phys.*, 2000, **259**(2-3), 211–226.
- [146] M. Mons und I. Dimicoli, *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **131**(4-5), 298–302.
- [147] M. Mons und I. Dimicoli, *Chem. Phys.*, 1989, **130**(1-3), 307–324.
- [148] V. K. Nestorov und J. I. Cline, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**(12), 5287–5290.
- [149] S. A. Reid und H. Reisler, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1996, **47**, 495–525.
- [150] D. C. Robie, M. Hunter, J. L. Bates und H. Reisler, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **193**(5), 413–422.

- [151] T. Suzuki, V. P. Hradil, S. A. Hewitt, P. L. Houston und B. J. Whitaker, *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **99**(3), 4455–4463.
- [152] J. B. Hamard, R. Cireasa, B. Chatel, V. Blanchet und W. B. J., *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**(9), 3167–3175.
- [153] D. Irimia, I. D. Petsalakis, G. Theodorakopoulos und M. H. M. Janssen, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**(9), 3157–3166.
- [154] B. Liu, J. Zhu, B. Wang, Y. Wang und L. Wang, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**(50), 13839–13844.
- [155] Y. Ralchenko, A. E. Kramida, J. Reader und N. A. Team, *NIST Atomic Spectra Database (Version 3.1.5)*, 2009.
- [156] R. Schinke, *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**(12), 124303–8.
- [157] R. Schinke, S. Grebenshchikov und H. Zhu, *Chemical Physics*, 2008, **346**(1-3), 99–114.
- [158] K. Tsuji, M. Ikeda, J. Awamura, A. Kawai und K. Shibuya, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **374**(5-6), 601–607.
- [159] W. M. Uselman und E. K. C. Lee, *J. Chem Phys.*, 1976, **65**(5), 1948–1955.
- [160] R. C. Richter, V. I. Khamaganov und A. J. Hynes, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **319**(3,4), 341–348.
- [161] F. Sun, G. P. Glass und R. F. Curl, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **337**(1-3), 72–78.
- [162] K. F. Preston und R. J. Cvetanovic, *J. Chem. Phys.*, 1966, **45**(8), 2888–2893.
- [163] M. Ahmed, D. Peterka und A. G. Suits; *Atomic and Molecular Beams - The State of the Art 2000*, Kapitel: Photodissociation of NO<sub>2</sub> near 225 nm by Velocity Map Imaging, S. 343–352; Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2001.
- [164] M. Ahmed, D. S. Peterka, A. S. Bracker, O. S. Vasyutinskii und A. G. Suits, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**(9), 4115–4118.

- [165] L. Bigio, R. S. Tapper und E. R. Grant, *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**(7), 1271–1273.
- [166] A. M. Coroiu, D. H. Parker, G. C. Groenenboom, J. Barr, I. T. Novalbos und B. J. Whitaker, *J. Eur. Phys. J. D*, 2006, **38**(1), 151–162.
- [167] H.-S. Im und E. R. Bernstein, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**(33), 7565–7572.
- [168] N. Shafer, K. Tonokura, Y. Matsumi, S. Tasaki und M. Kawasaki, *J. Chem. Phys.*, 1991, **95**(9), 6218–6223.
- [169] M. R. Taherian, P. C. Cosby und T. G. Slanger, *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**(9), 2304–2309.
- [170] J. Miyawaki, K. Yamanouchi und S. Tsuchiya, *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**(1), 254–264.
- [171] H.-G. Rubahn, W. van der Zande, R. Zhang, M. Bronikowski und R. Zare, *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **186**(2-3), 154–160.
- [172] J. McFarlane, P. J. C. und J. G. Shapter, *J. Photochem. Photobiol. A*, 1991, **58**(2), 139–172.
- [173] C. B. McKendrick, C. Fotakis und R. J. Donovan, *J. Photochemistry*, 1982, **20**(2), 175–178.
- [174] C. Morrell, C. Breheny, V. Haverd, A. Cawley und G. Hancock, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**(24), 11121–11130.
- [175] T. G. Slanger, W. K. Bischel und M. J. Dyer, *J. Chem Phys.*, 1983, **79**(5), 2231–2240.
- [176] M. Wang, E. J. McIntee, Y. Shi, G. Cheng, P. Upadhyaya, P. W. Villalta und S. S. Hecht, *Chem. Res. Toxicol.*, 2001, **14**(10), 1435–1445.
- [177] *Persönliche Mitteilung durch Prof. Dr. Bernhard Dick*, Universität Regensburg.
- [178] N. Fiz, J. L. Usero und J. Casado, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1993, **25**, 341–351.

- [179] G. Geiger, H. Stafast, U. Brühlmann und J. R. Huber, *Chem. Phys. Lett.*, 1981, **79**(3), 521–524.
- [180] T. A. Grover, J. A. Ramseyer und L. H. Piette, *Free Radical Biol. Med.*, 1987, **3**, 27–32.
- [181] C. Lee, W. Choi, K. Y. Gyu und J. Yoon, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, **39**(7), 2101–2106.
- [182] G. Geiger und J. R. Huber, *Helv. Chim. Acta*, 1981, **64**(4), 989–995.
- [183] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**(7), 5648–5652.
- [184] C. Lee, W. Yang und R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**(2), 785–789.
- [185] S. H. Vosko, L. Wilk und M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 1980, **58**(8), 1200–1211.
- [186] T. Dunning und P. Hay, *Methods of Electronic Structure Theory*, Vol. 3, Plenum Press, 1977.
- [187] R. A. Kendall, T. H. J. Dunning und R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**(7), 6796–6806.
- [188] M. Dubs, U. Brühlmann und J. R. Huber, *J. Chem. Phys.*, 1986, **84**(6), 3106–3119.
- [189] M. Dubs und J. R. Huber, *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **108**(2), 123–127.
- [190] R. Lavi, I. Bar und S. Rosenwaks, *J. Chem. Phys.*, 1987, **86**(3), 1639–1640.
- [191] R. Lavi und S. Rosenwaks, *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**(3), 1416–1426.
- [192] R. Lavi, D. Schwartz-Lavi, I. Bar und S. Rosenwaks, *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**(21), 5398–5402.
- [193] R. Cimiraglia, M. Persico und J. Tomasi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**(6), 1617–1622.

- [194] D. Peláez, J. F. Arenas, J. C. Otero und J. Soto, *J. Org. Chem.*, 2007, **72**(13), 4741–4749.
- [195] D. Peláez, J. F. Arenas, J. C. Otero und J. Soto, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 164311–164321.
- [196] E. Lenderink und D. A. Wiersma, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **218**, 586–592.
- [197] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley and Sons, Ltd, 1999.
- [198] T. Helgaker, P. Jørgensen und J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*, John Wiley and Sons, Ltd., 2000.
- [199] A. A. Granovsky, *PC GAMESS version 7.1*, <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
- [200] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. Gordon, J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis und J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.*, 1993, **14**, 1347–1363.
- [201] H. Nakano, *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**(10), 7983–7992.
- [202] R. G. Klein, *Toxicology*, 1982, **23**, 135–147.
- [203] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Vol. 2, VCH, Weinheim, 1999.
- [204] I. P. Fisher und D. E. Henderson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1967, **63**, 1342–1348.
- [205] H. Roohi und Y. Gholipour, *Int. J. Quantum. Chem.*, 2008, **108**(3), 462–471.
- [206] B. Wanno und V. Ruangpornvisuti, *THEOCHEM*, 2006, **775**(1-3), 113–120.
- [207] F. Sicilia, L. Blancafort, M. J. B. Bearpark und M. A. Robb, *J. Chem. Theory Comput.*, 2008, **4**(2), 257–266.
- [208] B. Dick, *J. Chem. Theory Comput.*, 2009, **5**(1), 116–125.

- [209] C. S. Coe und T. F. Doumani, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**(4), 1516–1519.
- [210] G. R. McMillan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, **84**(21), 4007–4011.
- [211] T. Schaffer *Untersuchung zu Photofragmentierung in Edelgasmatrizen - Vergleich von tert-Butylnitrit und tert-Butylthionitrit - Untersuchung von 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en* Dissertation, Universität Regensburg, 2005.
- [212] P. Felder, T. K. Ha, A. M. Dwivedi und H. H. Günthard, *Spectrochimica Acta, Part A*, 1981, **37**(5), 337–345.
- [213] P. Tarte, *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1570–1575.
- [214] C. S. Effenhauser, P. Felder und J. R. Huber, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**(1), 296–301.
- [215] D. Schwartz-Lavi, I. Bar und R. S., *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **128**(2), 123–126.
- [216] R. Vasudev, R. N. Zare und R. N. Dixon, *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**(10), 4863–4878.
- [217] J. G. Calvert und J. N. Pitts, *Photochemistry*, Wiley, New York, 1967.
- [218] K. J. Castle und W. Kong, *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**(23), 10156–10161.
- [219] L. Batt und R. T. Milne, *J. Chem. Kinetics*, 1976, **8**(1), 59–84.
- [220] J. M. Mestdagh, M. Berdah, I. Dimicoli, M. Mons, P. Meynadier, P. d'Oliveira, F. Piuzzi, J. P. Visticot, C. Jouvet, C. Lardeux-Dedonder, S. Martrenchard-Barra, B. Soep und D. Solgadi, *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**(3), 1013–1023.
- [221] D. Schwartz-Lavi und S. Rosenwaks, *J. Chem. Phys.*, 1988, **88**(11), 6922–6930.
- [222] E. Kades, M. Rösslein, U. Brühlmann und J. R. Huber, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**(5), 989–996.
- [223] D. Schwartz-Lavi, I. Bar und S. Rosenwaks, *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **109**(3), 296–300.

- [224] E. Kades, M. Rösslein und J. R. Huber, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**(51), 13556–13562.
- [225] M. R. S. McCoustra, M. Hippler und J. Pfab, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **200**(5), 451–458.
- [226] A. Untch, K. Weide und R. Schinke, *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **180**(3), 265–270.
- [227] D. S. King und J. C. Stephenson, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**(5), 2236–2239.
- [228] U. Brühlmann und J. R. Huber, *Chem. Phys. Lett.*, 1988, **143**(2), 199–203.
- [229] M. Hippler, F. A. H. Al-Janabi und J. Pfab, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **192**(2-3), 173–178.
- [230] X. Wang, Y. Wang, C. Lv, M. Kubo und A. Miyamoto, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2007, **187**(1), 119–126.
- [231] J. August, M. Brouard, M. P. Docker, C. J. Milne, J. P. Simons, R. Lavi, S. Rosenwaks und D. Schwartz-Lavi, *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**(19), 5485–5491.
- [232] K. J. Castle, J. Abbott, X. Peng und W. Kong, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **318**(6), 565–570.
- [233] H. W. Thompson und F. S. Dainton, *Faraday Soc. Trans*, 1937, **33**, 1546–1555.
- [234] R. Schinke, S. Hennig, A. Untch, M. Nonella, und J. R. Huber, *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**(4), 2016–2029.
- [235] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, S. S. Millam, J. M. and Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi,

- C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. V. Foresman, J. B. and Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez und J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision A.1*.
- [236] U. Brühlmann und J. R. Huber, *Z. Phys. D - Atoms, Molecules and Clusters*, 1987, **7**(1), 1–8.
- [237] M. Nonella und J. R. Huber, *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **131**(4-5), 376–379.
- [238] M. Nonella, J. R. Huber, A. Untch und R. Schinke, *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**(1), 194–204.
- [239] H.-M. Yin, J.-L. Sun, Y.-M. Li, K.-L. Han, G.-Z. He und S.-L. Cong, *J. Chem Phys.*, 2003, **118**(18), 8248–8255.
- [240] X.-F. Yue, J.-L. Sun, Z.-F. Liu, Q. Wei und H. Ke-Li, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **426**(1-3), 57–60.
- [241] X.-F. Yue, J.-L. Sun, H.-M. Yin, Q. Wei und K.-L. Han, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**(14), 3303–3310.